ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 16 MAI 1951.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE JAVILLIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** exprime à M. **Hadamard** les compliments de l'Académie à l'occasion de l'attribution qui vient de lui être faite par l'Académie des « *Lincei* » du Prix Antonio Feltrinelli de trois millions de lire.

Notice nécrologique sur Élie Cartan (1869-1951), par M. **Maurice Javillier**.

Mes chers Confrères,

Devant la vie si fructueusement remplie d'**Élie Cartan**, si fréquemment jalonnée aussi par de dures épreuves, le biochimiste qui préside notre Compagnie est confus de ne point posséder la compétence requise pour apprécier, en les plus justes termes, une grande œuvre mathématique et de n'avoir point connu d'assez près notre Confrère pour traduire, en les mots les plus fidèles, les douloureux battements de son cœur.

Élie-Joseph Cartan est né à Dolomieu (Isère) le 9 avril 1869. De ses parents, il ne reçut jamais que « l'exemple du travail joyeusement accompli et des charges vaillamment acceptées. C'est au bruit de l'enclume résonnant chaque matin dès l'aube, écrit-il, que mon enfance a été bercée et je vois encore ma mère actionnant le métier du canut aux instants que lui laissaient libres les soins de ses enfants et les soucis du ménage ». Dès l'École primaire, puis au Collège de Vienne, il trahit ses dons exceptionnels, qui s'affirment au Lycée de Grenoble puis à Janson de Sailly. Il est reçu à l'École Normale supérieure en 1888, où il rencontre la camaraderie fraternelle, de tradition en cette grande maison. A l'École et à la Sorbonne, il recueille les hauts enseignements de Tannery et Goursat, Appell et Darboux, Picard et Kœnigs, Hermite et H. Poincaré. Notre futur Confrère, Docteur

ès sciences en 1894, devient Maître de conférences à Montpellier, puis à Lyon; il est en 1903 Professeur à la Faculté de Nancy. La Sorbonne l'accueille comme Maître de conférences en 1909. Professeur en 1912, il occupe de 1924 à 1940 la Chaire de Géométrie supérieure.

Trois fois lauréat de l'Institut, il est présenté par la section de Géométrie dès 1919 et élu à l'Académie des Sciences au fauteuil de Paul Appell en mars 1931. Il préside notre Compagnie en 1946. Il est nommé Membre du Bureau des Longitudes en 1947.

La plupart des travaux de Cartan gravitent autour de la théorie des groupes. La notion de groupe, introduite dans la science par Galois, qui en a montré le rôle prépondérant dans la théorie de la résolution des opérations algébriques, s'étend à bien d'autres domaines : Géométrie, Mécanique, Physique et même Chimie. C'est à la théorie des groupes dans ce qu'elle a de plus intime, à leur « structure », c'est à la détermination des groupes simples en particulier, que sont consacrées les premières recherches de Cartan. Mais la théorie de la structure revêt des formes mathématiques différentes suivant la nature des groupes : *groupes discontinus finis*, dits de Galois, comme le groupe d'une équation algébrique, ou *infinis* comme les groupes fuchsiens; *groupes continus et finis*, dits groupes de Lie, comme le groupe de la géométrie élémentaire et *groupes continus et infinis*, qui dépendent d'un nombre infini de paramètres et se rattachent à la théorie des équations aux dérivées partielles.

En ce qui concerne les *groupes continus et finis*, les principes avaient été posés par Sophus Lie et Engel. Killing avait poussé plus avant la théorie et déterminé tous les groupes simples à paramètres complexes. Mais les démonstrations contenaient lacunes et inexactitudes. Par sa thèse et ses travaux ultérieurs, Cartan remet, en tout, ordre et rigueur, il détermine tous les groupes simples à paramètres réels, question qui s'est trouvée plus tard en relation étroite avec un important problème de Géométrie riemannienne; il détermine toutes les représentations linéaires irréductibles des groupes simples et semi-simples, problème capital dans la théorie générale des tenseurs, qui a trouvé des applications en de nombreux domaines et intervient dans l'établissement des équations fondamentales de la Relativité générale.

Ces travaux se basaient, conformément à l'idée de Lie, sur la considération des transformations infinitésimales d'un groupe. Or, en 1925, Hermann Weyl met en évidence le parti que l'on peut tirer de la considération du domaine entier d'existence du groupe. Cartan s'attache surtout pour sa part à montrer comment, des propriétés *infinitésimales* du groupe, l'on peut conclure à ses propriétés *intégrales*; il revoit les théorèmes fondamentaux de la théorie de Lie et en donne une démonstration plus satisfaisante. Une brève Note des *Comptes rendus* de 1930 apporte la première

démonstration véritable de la réciproque du troisième théorème de Lie. Un Mémoire de 1938 concerne la représentation linéaire des groupes de Lie. Ado venait d'établir que tout groupe de Lie est infinitésimalement isomorphe d'un groupe linéaire. Cartan en donne une démonstration différente, qui implique notamment que tout groupe intégral, simplement connexe, est globalement isomorphe à un groupe linéaire.

Les travaux de Cartan sur la structure des *groupes continus et infinis* sont peut-être plus remarquables encore, en ce sens qu'ils lui sont plus entièrement personnels et témoignent, si possible, de plus d'ingéniosité. A Lie il n'a guère eu à emprunter que la notion même du groupe infini, Quant aux méthodes et au but, ils sont complètement indépendants des quelques travaux publiés par Engel et par Medolaghi. Cartan utilise comme instrument analytique sa théorie des systèmes de Pfaff en involution. Il réussit à édifier, en ses traits essentiels, une théorie de la structure des groupes continus infinis, indépendante de la théorie de la structure des groupes finis, qui n'était pas généralisable aux groupes infinis. Illustrant la théorie de nombreux exemples, il effectue la détermination de tous les groupes de même structure qu'un groupe donné, détermine les sous-groupes d'un groupe donné, met en évidence les difficultés que présentent, dans le cas des groupes infinis, certains problèmes, tels que la réduction d'un groupe à une série normale de sous-groupes, détermine enfin tous les groupes infinis simples, transitifs et intransitifs.

C'est à la suite de recherches sur les conditions d'intégrabilité d'un système d'équations aux dérivées partielles que Cartan avait été conduit à sa théorie de la structure des groupes continus. Il avait voulu fonder une théorie ou n'intervinssent que des notions et opérations indépendantes de tout changement de variables, tant dépendantes qu'indépendantes. Il convenait alors de substituer à l'emploi des dérivées partielles celui des différentielles. Il a donc systématiquement étudié les systèmes d'équations aux dérivées partielles sous la forme de systèmes d'équations aux différentielles totales ou systèmes de Pfaff.

La *théorie des systèmes en involution* ainsi créée lui a permis de développer ses travaux sur les groupes infinis, preuve de la justesse de son point de vue. Certains problèmes anciens, par exemple, l'intégration d'un système d'équations différentielles admettant des transformations infinitésimales données, l'ont conduit à des généralisations inattendues. Ainsi développe-t-il une méthode d'intégration des systèmes d'équations aux dérivées partielles qui admettent des caractéristiques dépendant seulement de constantes arbitraires. Ainsi résout-il la question de savoir si la solution générale d'un système d'équations différentielles indéterminées peut toujours être écrite sans signe d'intégration.

C'est sa théorie des systèmes en involution qui lui a permis de discuter

d'une manière rigoureuse la compatibilité des équations mises par Einstein à la base de sa théorie du champ de gravitation.

Dans tous ces travaux et d'autres (par exemple ceux sur les *groupes discontinus et finis*) dont je ne parlerai pas ici, Cartan s'était montré pur mathématicien, c'est-à-dire, comme le dit Émile Picard, « un artiste et un poète dans le monde des Nombres et des Formes ». Ses travaux ultérieurs sont en germes dans ses recherches sur les groupes, mais, dans certains, s'associent théorie des groupes, géométrie différentielle et même *Analysis situs*. C'est le cas dans la *théorie des espaces symétriques* qui est tout entière son œuvre et dont l'intérêt est considérable, du fait de la création de nouveaux espaces, qui généralisent les espaces non euclidiens et touchent aux fondements mêmes de la géométrie projective.

En 1923, à la suite du mouvement d'idées qui accompagne la théorie relativiste de la gravitation et de l'électro-magnétisme, Cartan fonde la *théorie des espaces généralisés*, à laquelle sa conception de la structure des groupes continus lui permet de parvenir. Trouvant que la géométrie riemannienne forme un groupe isolé de la géométrie, il veut la faire rentrer dans un schéma très général. Si, à côté de la loi donnant la distance de deux points infiniment voisins, on fait intervenir une loi de comparaison des directions issues de deux points infiniment voisins, ces deux lois étant arbitraires dans une large mesure, on pourra, avec ces deux données, organiser un espace non holonome, dont le groupe fondamental sera le groupe de l'espace dont on est parti.

En généralisant ainsi la notion d'espace, on peut avoir des représentations de nouveaux Univers, quand on réussit à identifier, comme l'a fait Einstein dans sa théorie de la Relativité, les propriétés physiques de ces Univers avec leurs propriétés géométriques, conformément à la pensée cartésienne.

Une intéressante découverte particulière de Cartan, qui se rattache aux précédentes, plus générales, est celle de l'*espace à parallélisme absolu*, espace sans courbure, dont il traite dès 1922, devançant sur ce point Einstein, qui, ignorant le travail de Cartan, le découvrit à nouveau en 1928.

Dans la belle allocution qu'il prononça au Jubilé de Cartan, Paul Langevin montre admirablement combien les travaux de notre confrère servent la conception suivant laquelle la Géométrie doit tendre à assimiler, incorporer progressivement, tout l'ensemble de la Physique. Il montre d'ailleurs aussi combien les clartés nouvelles apportées dans un domaine si nouveau, si hérissé de difficultés, et que Cartan domine avec une si souriante aisance, illuminent les travaux des techniciens, simplifient la solution des problèmes complexes qui se posent à l'ingénieur-électricien et même la pratique courante du calcul des machines. « Non seulement, lui disait-il, vous apportez des moyens puissants d'action aux théoriciens de la Physique, non seulement vous mettez de l'ordre et de la clarté dans

leurs tentatives pour mieux représenter le Monde, mais encore vous fournissez aux Ingénieurs des instruments de travail qui leur permettent de mieux comprendre et mieux effectuer leur besogne quotidienne. »

De l'œuvre de Cartan, dont je n'ai pu parler qu'en empruntant largement aux textes de lui-même naturellement (1), puis d'É. Picard (2), de P. Langevin (2), je voudrais dire, en empruntant cette fois à l'un de ses plus brillants disciples (3), que, développée jusqu'aux dernières années de sa vie, elle n'aboutit pas à *une fin*. « Ce ne sont pas des théories qui se sclérosent en s'achevant. C'est au contraire une œuvre profondément vivante, dans laquelle une partie notable des mathématiques contemporaines plonge ses racines. La majorité des mathématiciens français de ce temps, beaucoup de physiciens théoriciens, ont subi de sa part une influence déterminante. Beaucoup de mathématiciens étrangers se proclament ses élèves. »

Le mérite de l'œuvre que je viens de retracer, l'exceptionnelle valeur de qui l'a conçue et menée à bien ont été reconnus et sanctionnés par les succès de carrière d'Élie Cartan. A peine le lauréat de mathématiques du Concours général est-il à l'École Normale, que, par sa fervente application à l'étude, son aptitude à jeter la lumière sur les questions les plus ardues, son enthousiasme communicatif pour les leçons de ses Maîtres, il s'impose à ses camarades. « Tu étais déjà le Maître, lui dit l'un d'eux, et nous étions tes élèves disposés à t'écouter et te suivre. »

Dans ses Chaires de Faculté, Cartan donne des cours aux sujets sans cesse renouvelés avec un talent et une autorité auxquels chacun applaudit.

A l'École Normale, il prépare les élèves et les candidats à l'agrégation par des Conférences d'une haute perfection dans la pensée et dans la forme (4).

On fait appel à lui de tous côtés. Il accepte d'associer à son cours de Faculté l'enseignement de l'Analyse à l'Institut d'Électro-Technique de Nancy. Paul Langevin lui demande d'assurer l'enseignement de la Mécanique rationnelle, puis de la Géométrie, à l'École de Physique et Chimie. 30 promotions d'élèves trouvent dans son haut enseignement leur préparation à des carrières techniques. A l'École Centrale des Arts et Manu-

(1) Notice sur ses travaux, 1931.

(2) Allocution au Jubilé Cartan 1939.

(3) A. LICHNEROWICZ (Communication personnelle).

(4) Certains des enseignements profondément originaux de Cartan donnèrent naissance à d'importants volumes; parurent notamment ses leçons sur : les invariants intégraux (1922); la géométrie des espaces de Riemann (1928) (réédition profondément remaniée, 1946); la géométrie projective complexe (1931); la théorie des groupes finis et continus et la géométrie différentielle (1937); la théorie des spineurs (1938); les systèmes différentiels extérieurs et leurs applications à la géométrie différentielle (1945).

factures, il supplée quelque temps Émile Picard dans son Cours de Mécanique générale.

Si Cartan remplit magnifiquement ses obligations d'enseigneur, ce n'est pas seulement en raison de sa maîtrise spirituelle, c'est aussi parce qu'il aime enseigner. Aimer ce que l'on fait est la seule façon de le bien faire. « Ce fut pour moi, dit-il, une grande joie que d'enseigner; je me suis toujours intéressé à ce que j'enseignais; c'est une condition nécessaire, et peut-être suffisante, pour intéresser ceux qui vous écoutent. » Et puis il aime enseigner parce qu'il a pour la jeunesse une ardente sympathie; il brûle d'aiguiller et stimuler son effort. Celle-ci le reconnaît d'ailleurs en termes parfois magnifiques et touchants. Ainsi André Weil écrit (5) : « Nous avions besoin de nous affermir dans notre croyance qu'une vie donnée toute à la science est encore possible sans faiblesses, ni compromissions; auprès de vous nous en trouvions chaque jour la certitude. »

Mais Cartan ne fut pas seulement un grand Savant et un grand Professeur, ce fut, en tous domaines un homme de haute conscience et de grand cœur. Chacun proclame sa bienveillance, son dévouement, sa droiture, son désintéressement. Aussi chacun lui témoigne de vifs sentiments d'estime, de sympathie, d'admiration, de gratitude, d'affection. Le magnifique rayonnement de sa personne tenait à son cœur autant qu'à son intelligence.

Heureux ceux auxquels il fut donné de pénétrer dans son intimité, de fréquenter son foyer, où l'affection, la communauté de pensées, le culte d'un même idéal rapprochaient les êtres!

Pourquoi faut-il qu'une âme si droite et si pure ait reçu du sort hostile les atteintes les plus cruelles ? Jean Cartan, dont l'âme sensible s'épanchait en des compositions musicales annonciatrices d'un haut et pur talent, meurt à 25 ans.

Louis Cartan, physicien de grand mérite, Maître de conférences à la Faculté de Poitiers, animé d'une ardente flamme patriotique, est déporté en Allemagne, maltraité dans un camp de S. S., assassiné en 1943. Peut-être devons-nous pardonner au nom d'une morale sublime et plus qu'humaine; mais le pardon ne saurait impliquer l'oubli.

D'autres deuils encore le touchèrent profondément (6).

Et tandis qu'Élie Cartan atteignait le soir de sa vie, sa femme, compagne attentive, intelligente, soucieuse de l'entourer du cadre harmonieux et calme favorable à sa pensée, s'est éteinte douloureusement.

Je n'ai eu que de frêles occasions de percevoir directement la richesse

---

(5) L'intégration dans les groupes topologiques, Paris, 1941.

(6) Sa plus jeune sœur Anna, son beau-frère Antoine Bianconi, mort pour la France dans la guerre de 1914-1918; son neveu François Cuzin, fusillé comme résistant en 1944. Tous étaient anciens Élèves de l'École Normale Supérieure et professeurs.

de cœur et d'esprit de notre Confrère. Nous avons cependant, ces dernières années, siégé côte à côte dans un même Comité, ce qui nous permit de nous mieux connaître. Puisse l'hommage que nous préparions, en souvenir de savants tragiquement disparus, aboutir dans un élan de pensée généreuse, compréhensive et fraternelle!

A la famille d'Élie Cartan, particulièrement à son fils Henri, qui par son œuvre marche sur les traces de son Père, à Mme Henri Cartan, à la veuve de Louis Cartan, à Mlle Hélène Cartan, j'exprime à nouveau les sentiments de tristesse de ses Confrères de l'Académie des Sciences.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les transformations de contact.* Note de M. Georges Bouligand.

La Note a pour objet de chercher si le continu image d'une courbe (cas du plan) ou d'une surface (cas de l'espace) peut avoir des points intérieurs.

1. Une transformation de contact du plan étant donnée sous la forme

(1) $$X=f(x, y, y'), \qquad Y=g(x, y, y'),$$

l'image d'un arc $y=\varphi(x)$ *doué d'une paratingente unique en chaque point* est en général de longueur infinie; c'est ce qui se produit si la dérivée $\varphi'(x)$, qui, par hypothèse existe et est continue, n'est pas à variation bornée le long de l'arc. Je dis que cette image est *dépourvue de point intérieur* dans des conditions qui sont celles du théorème suivant, lequel n'est pas spécial aux transformations de contact.

Théorème. — *Supposons que f et g aient des dérivées premières*, fonctions continues de l'élément (x, y, y'). *Le continu* Γ *obtenu comme image d'un arc doué d'une paratingente unique en chaque point par la transformation* (1) *n'a pas de point intérieur.*

C'est ce qu'il suffit d'établir pour une portion $y=\varphi(x)$ de l'arc envisagé. On obtient alors Γ comme image, par la transformation ponctuelle

(2) $$X=f[x, \varphi(x), p], \qquad Y=g[x, \varphi(x), p],$$

de l'arc $p=\varphi'(x)$ du plan des (x, p). Or X, Y ont des dérivées premières *continues par rapport à* x et p. Comme l'arc $p=\varphi'(x)$, dans son plan, peut s'inclure dans une aire de mesure arbitrairement petite (aire dans laquelle les dérivées précédentes restent bornées), il sera possible, dans le plan des X, Y, pour l'ensemble Γ, *de procéder à une inclusion analogue.* Celui-ci est donc de mesure superficielle nulle et, à ce titre, ne peut admettre de point intérieur.

2. Dans l'espace à 3 dimensions, on peut essayer d'appliquer la même méthode ponr étudier l'image Γ_1 d'une portion de surface $z=\varphi(x, y)$ *ayant*

son paratingent plan en chaque point par une transformation (qui soit ou non de contact)

(3) $X = f(x, y, z, p, q), \quad Y = g(x, y, z, p, q), \quad Z = h(x, y, z, p, q),$

telle que les fonctions f, g, h aient *des dérivées premières fonctions continues de l'élément* (x, y, z, p, q). Soient alors $p(x, y)$, $q(x, y)$ les dérivées premières de $\varphi(x, y)$: elles seront fonctions continues de (x, y) d'après l'hypothèse soulignée concernant φ. On est ici conduit à envisager la correspondance

(4) $X = f[x, y, \varphi(x, y), p, q], \quad Y = g[x, y, \varphi(x, y), p, q], \quad Z = h[x, y, \varphi(x, y), p, q]$

qui, appliquée dans l'espace (x, y, p, q) à la variété $p = p(x, y)$, $q = q(x, y)$ fournit l'image Γ_1. Les conditions d'application de la méthode sont donc modifiées : il faudrait savoir si la liaison imposée à un couple $p(x, y)$, $q(x, y)$ de fonctions continues pour qu'il soit celui des dérivées premières d'une $\varphi(x, y)$ impose à la variété précédente de l'espace x, y, p, q la condition que sa mesure d'ordre 3 au sens de Carathéodory soit nulle et qu'ainsi, grâce à la continuité des dérivées premières de X, Y, Z, la même propriété s'étende à Γ_1. Sinon, l'absence pour cet ensemble de point intérieur ne pourrait s'atteindre par la méthode ci-dessus qu'au bénéfice d'une hypothèse supplémentaire sur la surface $z = \varphi(x, y)$.

3. Le cas où les équations (3) définissent une transformation de contact est celui où, dans l'espace lieu du point M(X, Y, Z), il y a coïncidence des plans tangents en M au continu image d'un plan et au continu image d'un point de ce plan, c'est-à-dire celui où il y a coplanarité des 4 vecteurs

$$\frac{\partial M}{\partial x} + p\frac{\partial M}{\partial z}, \quad \frac{\partial M}{\partial y} + q\frac{\partial M}{\partial z}, \quad \frac{\partial M}{\partial p}, \quad \frac{\partial M}{\partial q};$$

j'ai signalé ce moyen de caractériser une transformation de contact dans une Note récente, ayant pour objet principal d'expliciter le rôle des éléments du second ordre dénommés *critiques* [1]. La dite caractérisation avait été déjà rencontrée par M. Ostrowski [2]. Elle semble appelée à intervenir pour le cas où la propriété, recherchée au n° 2, sans être générale, vaudrait dans l'hypothèse d'une transformation de contact. Ce qui reste à trancher.

MM. **Gottlieb Flückiger** et **Ernst Gaumann** adressent chacun une série de tirages à part de leurs travaux.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Albert Caquot** :

La métallurgie des poudres, par Robert Girschig. Préface de l'Ingénieur général Nicolau.

Pierre Naslin. *Les systèmes asservis*. Préface de l'Ingénieur général Nicolau.

---

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 911.

(2) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 47, 1941, p. 760-763.

Stability studies of structural frames, by ABRAHAM SLAVIN (abrégé de thèse, New York).

DÉSIGNATIONS.

Sur la proposition de M. **PIERRE JOLIBOIS**, Président du Comité National de Chimie, l'Académie désigne M. **ÉDOUARD CALVET** pour prendre part à la prochaine Assemblée générale de l'**UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE** à la place de M. ALBERT TIAN, précédemment désigné et empêché d'accomplir cette mission.

CORRESPONDANCE.

MM. **ARNE WESTGREN** et **MARCEL DEHALU**, élus correspondants pour les divisions des Membres libres et des applications de la science à l'industrie, adressent leurs remercîments à l'Académie.

M. le **MAIRE DE TARBES** informe l'Académie de la prochaine célébration dans cette ville du Centième anniversaire de la naissance du Maréchal **FOCH** et exprime le vœu que l'Académie puisse se faire représenter à cette cérémonie.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut pour la recherche scientifique en Afrique Centrale. *Deuxième Rapport annuel*, 1949.

2° *Rœntgen examination of pleural fluid*, by INGEMAR HESSEN (Thèse, Uppsala 1951).

THÉORIE DES RELATIONS. — *Sur la signification d'une hypothèse de la théorie des relations, du point de vue du calcul logique*. Note (*) de M. **ROLAND FRAÏSSÉ**, présentée par M. Gaston Julia.

L'hypothèse [A] de la théorie des relations, énoncée dans notre Note précédente ([1]), nous a été suggérée par l'étude du calcul logique. Après avoir précisé les règles de ce calcul, nous montrons son lien avec les notions de *parenté* introduites précédemment ([2]), et nous traduisons en langage logique quelques conséquences de [A].

I. Notre vocabulaire sera traduit de celui de Hilbert-Ackermann ([3]), dont

(*) Séance du 30 avril 1951.

([1]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1557.

([2]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1682 et 230, 1950, p. 1022, où la notion de *multi-relation* est introduite sous le nom de *polyrelation*.

([3]) *Grundzüge der theoretischen Logik*, Chap. IV, 3e édit., Springer, 1949.

l'Ouvrage sera désigné ci-dessous par H. A. Les *formules* du calcul logique du second ordre (H. A., p. 106) sont constituées par les éléments suivants :

a. des *variables d'individus* et des *variables de prédicats*, ces dernières comportant chacune un nombre fini de *places vides*;

b. des *conjonctions* que l'on peut réduire à deux : *non* et *ou;*

c. des symboles appelés *quantificateurs* et que l'on énonce « *quel que soit* » et « *il existe un . . . tel que* » : chacun d'eux est associé à une variable d'individu ou de prédicat, qui est dite *liée;* une variable non liée est dite *libre*.

Au moyen de ces éléments, les *formules* sont définies par les règles suivantes (H. A., p. 58 et 110) :

α. une variable de prédicat dont les places vides sont occupées par des variables d'individus, distinctes ou non, est une *formule*;

β. si Φ est une *formule*, (*non* Φ) est une *formule*;

γ. si Φ et Ψ sont deux *formules* telles qu'une même variable n'est jamais libre dans l'une et liée dans l'autre, (Φ *ou* Ψ) est une *formule*;

δ. soit Φ une *formule* dans laquelle ξ est une variable libre; alors (*quel que soit* ξ, Φ) et (*il existe un* ξ *tel que* Φ) sont des formules.

Soient Φ une *formule* et E un ensemble appelé *base*. La fonction définie sur les variables libres de Φ, égale à zéro pour chaque variable libre d'individu x, et au nombre de places vides pour chaque variable libre de prédicat X, sera appelée *signature s* de Φ. Associons à chaque x un élément de E, et à chaque X une *relation* définie sur E dont les arguments soient en correspondance biunivoque avec les places vides de X. Nous obtenons une *multirelation* [2] M *de base* E, dont les indices sont les variables libres de Φ, et dont la signature est s.

2. En vue d'établir les rapports qui lient les *parentés* [2] au calcul logique, définissons comme suit la valeur + ou — d'une formule Φ pour une multirelation M de base E et de même signature :

1° Soit Φ une formule construite d'après la règle α, X sa variable de prédicat. M comprend une relation unique A. A chaque argument de A correspond une place vide de X, donc un élément de M. La valeur prise par A quand on y remplace chaque argument par l'élément ainsi obtenu sera par définition $\Phi(M)$.

2° La *formule* (*non* Φ) prendra, pour M, la valeur opposée à celle de $\Phi(M)$.

3° Soit Ξ la *formule* (Φ *ou* Ψ). Les éléments et relations de M dont les indices sont les variables libres de Φ constituent une multirelation P telle que $\Phi(P)$ soit définie; de même, pour Ψ, nous obtenons une multirelation Q telle que $\Psi(Q)$ soit définie; nous poserons $\Xi(M) = +$ si et seulement si l'une au moins des deux valeurs $\Phi(P)$ et $\Psi(Q)$ est +.

4° Soit Ψ la *formule* (*quel que soit* ξ, Φ). Si, quel que soit l'élément de E (ou la relation de base E) affecté de l'indice ξ et ajouté à M, la multirelation M_1 obtenue est telle que $\Phi(M_1) = +$, nous poserons $\Psi(M) = +$; dans le cas

contraire, nous poserons $\Psi(M) = -$; même règle en remplaçant partout « *quel que soit* » par « *il existe un ... tel que* ».

Deux multirelations de même type, c'est-à-dire isomorphes, donnent la même valeur à toute *formule*. C'est une forme d'un résultat donné dans H. A. (p. 96). Nous pourrons donc parler de la valeur d'une *formule* pour un *type* de multirelations de même signature.

Le résultat suivant, que nous avons démontré, établit une liaison étroite entre le calcul du second ordre et les parentés :

P. *Pour que deux multirelations donnent la même valeur à toute formule, il faut et il suffit qu'elles soient ω-parentés bornées* ([2]).

3. Rappelons qu'étant donné un type $\mathcal{M}$ de multirelations et une signature s, on définit, à l'aide de la (n, t)-parenté ([2]), des classes formées de types de signature s, attachées à $\mathcal{M}$. Si $\mathcal{M}$ est identique à sa puissance, on montre que les classes attachées à $\mathcal{M}$ ne sont autres que les ensembles non vides de types de puissance $\mathcal{M}$ qui donnent la valeur $+$ à une *formule*. Notre hypothèse [A] ([1]) se réduit alors à :

[A′]. *Soit* Φ *une formule,* $\mathcal{M}$ *une puissance. Désignons par* $\mathcal{N}$ *tout type de puissance* $\mathcal{M}$ *pour lequel* Φ *est égal à* $+$. *S'il existe des* $\mathcal{N}$, *il existe au moins une formule égale à* $+$ *pour l'un d'eux et à* $-$ *pour tous les autres* $\mathcal{N}$.

D'après P, la conséquence $[A_5]$ de [A] s'énonce ainsi :

$[A'_5]$. *Si deux types dénombrables donnent la même valeur à toute formule, ils sont identiques.*

ALGÈBRE. — *Caractérisation algorithmique des irrationnelles cubiques.* Note de M. **Marcel David**, présentée par M. Jacques Hadamard.

J'ai montré dans deux Notes précédentes ([1]) qu'il existait des algorithmes, voisins de celui de Jacobi, qui ne devenaient pas périodiques pour certaines valeurs (α, β) d'un corps cubique quelconque. La considération d'une suite infinie d'algorithmes linéaires permet ici, à défaut d'un algorithme linéaire à coup sûr périodique, de caractériser les irrationnelles cubiques, et d'obtenir les unités correspondantes.

Soit un réseau à trois dimensions de points, d'origine O, rapporté à l'une de ses bases fournissant les axes de références Ox, Oy, Oz. Soit une demi-droite (D), issue de O, vers les $z > 0$, irrationnelle par rapport à ce réseau, et d'équations

$$x = \sigma z, \qquad y = \tau z \qquad (\sigma \text{ et } \tau \text{ irrationnels positifs}).$$

Les développements classiques des nombres σ et τ, liés à la recherche de leurs approximations simultanées par des rationnels X/Z et Y/Z, corres-

---

([1]) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 965 et 230, 1950, p. 1445.

pondent géométriquement, en général, à l'exploration successive d'un nombre infini de « trivecteurs » OABC, formant bases du réseau, contenant (D), et tels que OA, OB et OC tendent vers (D). Une recherche plus systématique de tous ces trivecteurs ([2]) conduit aux considérations suivantes :

1. J'appelle *trivecteur principal d'approximation de* (D) tout OABC, de sens direct, formant base, contenant (D), et tel que :

1° (D) perce la face issue de A du parallélépipède construit sur OABC [(D) porte donc un point défini par $\overrightarrow{OA} + \lambda\overrightarrow{OB} + \mu\overrightarrow{OC}$ avec $0 < \lambda < 1$ et $0 < \mu < 1$].

2° $z_A \geqq z_B \geqq 0$ et $z_A \geqq z_C \geqq 0$ [les inégalités analogues en x et y en découleront dès que le trivecteur sera assez voisin de (D)].

Je définis, à partir de OABC, une *suite simple* de trivecteurs principaux relatifs à (D) de la manière suivante : $OA_{+1}B_{+1}C_{+1}$ étant le trivecteur consécutif à OABC, avec $\overrightarrow{OA}_{+1} + \lambda_{+1}\overrightarrow{OB}_{+1} + \mu_{+1}\overrightarrow{OC}_{+1}$ porté par (D), je pose

$$\frac{\mu}{\lambda} = \lambda_{+1}, \qquad \frac{1}{\lambda} - l = \mu_{+1} \qquad \text{si } \lambda > \mu$$

et

$$\frac{\lambda}{\mu} = \mu_{+1}, \qquad \frac{1}{\mu} - m = \lambda_{+1} \qquad \text{si } \lambda < \mu,$$

l et m étant les parties entières respectives de $1/\lambda$ et $1/\mu$.

Ces formules résultent de

$$\overrightarrow{OA}_{+1} = \overrightarrow{OB} + l\overrightarrow{OA}, \qquad \overrightarrow{OB}_{+1} = \overrightarrow{OC}, \qquad \overrightarrow{OC}_{+1} = \overrightarrow{OA} \qquad \text{si } \lambda > \mu$$

et

$$\overrightarrow{OA}_{+1} = \overrightarrow{OC} + m\overrightarrow{OA}, \qquad \overrightarrow{OB}_{+1} = \overrightarrow{OA}, \qquad \overrightarrow{OC}_{+1} = \overrightarrow{OB} \qquad \text{si } \lambda < \mu.$$

L'intérêt de cet algorithme ([3]) est de permettre la recherche de OABC à partir de $OA_{+1}B_{+1}C_{+1}$ quelconque, en restant dans $z \geqq 0$ ([4]), ce qui n'était pas possible à partir de l'algorithme de Jacobi.

THÉORÈME. — *Tous les trivecteurs principaux relatifs à* (D) *se répartissent en une infinité de suites simples, chacune d'elles étant issue d'un* $OA_0B_0C_0$ *tel que*

([2]) Ceci généralise une représentation classique des fractions continues (POINCARÉ, *J. Éc. Polyt.*, 48, 1880, p. 221-226) consistant à envisager, vis-à-vis d'une direction (D) issue de O, dans le plan d'un réseau d'origine O, tous les triangles OAB formant base et encadrant (D).

([3]) Une généralisation de Viggo Brun (*Vid. Selsk. Skr. I. M. N. K* I, 1919, n° 6) conduit à cet algorithme si l'on convient de grouper ses transformations α successives.

([4]) La recherche des trivecteurs précédant OABC correspond à une recherche classique du P. G. C. D. de z_A, z_B, z_C (remplacement de z_A par le reste de sa division par le plus grand des deux autres).

OB_0C_0 *soit, dans* $z = 0$, *un « bivecteur » de base situé dans un demi-plan arbitrairement fixé* (*par exemple* $y \geq 0$).

Ceci découle du passage toujours possible de $OA_{+1}B_{+1}C_{+1}$ à OABC, passage qui, même dans le cas $z_{A_{+1}} = K z_{B_{+1}}$ ou $z_{A_{+1}} = K z_{C_{+1}}$, reste unique grâce à la restriction du demi-plan.

Il faut donc envisager tous les départs possibles, qui sont en nombre infini, pour obtenir (en formant les suites correspondantes) tous les trivecteurs principaux d'approximation de (D) (5).

2. *Trivecteurs congrus modulo* (D). — J'appelle ainsi les trivecteurs fournissant, vis-à-vis de (D), les mêmes valeurs de λ et μ (6).

Soit $T_i \equiv T_j$ [mod(D)].

On a donc

$$\overrightarrow{OA}_j + \lambda\overrightarrow{OB}_j + \mu\overrightarrow{OC}_j = \rho\left(\overrightarrow{OA}_i + \lambda\overrightarrow{OB}_i + \mu\overrightarrow{OC}_i\right),$$

d'où ρ est une unité d'un corps cubique (équation caractéristique) et λ et μ appartiennent à ce corps.

Un algorithme relatif à σ et τ devient périodique dès que la suite des trivecteurs explorés fait apparaître $T_i \equiv T_j$ [mod(D)]. Il faut alors que σ et τ soient irrationnelles cubiques d'un même corps, car $\lambda = \sigma - s$ et $\mu = \tau - t$, s et t étant les parties entières respectives de σ et τ.

Réciproquement, la question de la périodicité n'étant pas encore résolue pour l'algorithme de Jacobi, non plus que pour aucun algorithme linéaire « mécanique » (7), l'exploration de tous les trivecteurs principaux relatifs à (D) fournit toutes les unités du module (σ, τ, 1) de ce corps : il suffit de considérer tous les couples (λ, μ) égaux au couple ($\sigma - s$, $\tau - t$), couples qui existeront dès que σ et τ seront des irrationnelles cubiques d'un même corps.

On a donc là une méthode qui permet de caractériser les irrationnelles cubiques, et de trouver toutes les unités d'un module du corps correspondant.

---

(5) Le calcul doit être mené à partir de tous les éléments du tableau ci-contre, de formation évidente, ainsi que de ceux du tableau obtenu par le changement de σ en $-\sigma$.

$$(\sigma, \tau) \begin{cases} (\sigma - \tau, \tau) \begin{cases} (\sigma - 2\tau, \tau) & < \ldots \\ (\sigma - \tau, 2\tau - \sigma) & < \ldots \end{cases} \\ (\sigma, \tau - \sigma) \begin{cases} (2\sigma - \tau, \tau - \sigma) & < \ldots \\ (\sigma, \tau - 2\sigma) & < \ldots \end{cases} \end{cases}$$

(6) Généralisation de la notion de triangles « similaires » envisagée par *Poincaré* relativement à une direction quadratique.

(7) J'entends « mécanique » pour algorithme ne faisant intervenir que (D). J'ai montré (notes citées), pour deux algorithmes voisins de celui de Jacobi, l'existence de suites non périodiques de trivecteurs principaux tendant vers D. On connaît d'autre part des algorithmes périodiques linéaires, mais qui font intervenir les directions conjuguéees (D′) et (D″) : par exemple : CHARVE, *Ann. Éc. Norm.*, 1880, IXe Suppl.; MINKOWSKI, *Ann. Éc. Norm.*, 13, 1896, p. 41-60; CHATELET, *Thèse*, 1911.

Je montrerai dans une prochaine Note comment cette recherche peut être simplifiée, dans le cas des corps à conjugués réels, en considérant les trivecteurs principaux relatifs à la fois à deux des trois directions conjuguées.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Définitions des fonctions presque automorphes et presque* θ. Note (*) de M. **Paul Métral**, présentée par M. Joseph Pérès.

Voici trois types de définitions généralisant les fonctions presque périodiques.

1. Soit C_0 un point du plan de Poincaré (ou du plan cayleyen); soit G un groupe fuchsien (on peut généraliser); nous dirons que B est entre A et C si les distances non euclidiennes à C_0 sont dans l'ordre C_0A, C_0B, C; appelons Σ les substitutions (non de G) qui transforment les cercles non euclidiens de centre C_0 en cercles de même centre non euclidiens. Si :

a. à tout $\varepsilon > 0$, correspond une Σ telle que, si deux homologues de C_0 sont situés sur deux cercles non euclidiens γ et $\Sigma\gamma$, il existe dans la couronne un homologue de C_0, pouvant être déduit de C_0 par une substitution S de G;

b. à toute telle substitution S correspond une S′ infiniment voisine (naturellement non de G) pour laquelle l'inégalité

$$|f(S'z) - f(z)| < \varepsilon$$

soit vérifiée pour tout z (ou au moins dans certain domaine du demi-plan supérieur), nous dirons que f est une fonction presque fuchsienne; nous supposerons en général les conditions vérifiées par les fonctions fuchsiennes, relatives aux pôles.

Deux substitutions S et S′ sont dites infiniment voisines si elles diffèrent par une infinitésimale : $S' = SI$, l'infinitésimale étant prise au sens de Poincaré [1], I étant dite d'ordre α si $a-1$, $d-1$, b et c s'annulent avec a; mais on peut définir au moyen de suites [2], en amplifiant le groupe.

Au lieu de considérer des correspondances entre points, on peut utiliser des polygones, par exemple ceux qui sont obtenus par rayonnement, les points précédents étant les centres. Comme pour les fonctions presque périodiques on montre que l'étude dans le demi-plan se réduit à l'étude dans un nombre fini de polygones. De là résulte l'existence d'une S et d'un entier p tels que, à tout point z' situé sur un cercle non euclidien γ de centre C_0 corresponde un z'' situé sur S^p_γ tel que $|f(z') - f(z'')| < 4\varepsilon$; on conclut que la somme de deux presque fuchsiennes est une presque fuchsienne, d'où les conséquences classiques dans la théorie des presque périodiques.

(*) Séance du 7 mai 1951.

(1) *Acta Math.*, 3, 1883, p. 57.

(2) Fatou dans Appell et Goursat, *Fonctions algébriques*, II, p. 64.

2. Comme autre procédé de définitions, nous utiliserons la correspondance indiquée par Klein ([3]) entre les polygones normaux d'un continu et une variable réelle t; dans le cas le plus simple, à toute valeur de t comprise entre o et 1, correspond un polygone normal de signature $(0, 3, l', l'')$; le classement par distances utilisé dans (I) est remplacé par un classement sur t : le polygone P′ est dit entre P et P″ si t' est entre t et t'' et $f(z)$ sera dite presque fuchsienne si P étant un polygone quelconque, entre P et ΣP existe un homologue du polygone initial par une substitution S, telle que $|f(Sz)-f(z)|<\varepsilon$. On peut modifier cette définition en choisissant le domaine de variation de Σ, ou en utilisant des fonctions de t. Par exemple, on peut prendre comme correspondance entre les P, celle qui correspond à une fonction presque périodique élémentaire, restreinte, sur la variable t.

On généralise à des continus plus compliqués en utilisant les résultats de Klein : dans le cas $(p, n; l, l', l'', \ldots)$ le segment (o, 1) est remplacé par un cube à $3n-i+6p-6$ dimensions : nous considérerons un polygone comme situé entre deux autres si son point représentatif est intermédiaire sur la droite de jonction. D'où des propriétés de type presque périodique. Enfin on peut remplacer la représentation de Klein par l'emploi de la fonction de Poincaré ([4]) dont on connaît les avantages.

3. D'une manière plus générale, nous appellerons presque automorphe, toute fonction vérifiant :

a. A tout $\varepsilon>0$ correspond un groupe G;

b. Tout ensemble déduit d'un point (ou plus généralement d'un ensemble) par les opérations de G contient un sous-ensemble susceptible d'être obtenu en appliquant à un point (ou ensemble) initial des opérations L telles que $|f(Lz)-f(z)|<\varepsilon$, z étant quelconque, au moins dans un certain domaine. Cette définition s'applique évidemment à d'autres objets que des points du plan (z) et à d'autres groupes que les automorphes usuels.

Considérons par exemple les fonctions presque θ, obtenues en remplaçant l'inégalité precédente par $|f(Lz)-f(z)(\gamma z+\delta)^r|<\varepsilon$.

En utilisant des méthodes parallèles à la fois aux méthodes de Peterson ([5]) et à celles des fonctions presque périodiques, on obtient des convergences qui sont analogues à des moyennes; avec les notations de Peterson, en utilisant sa classification des θ ordinaires en elliptiques, paraboliques et hyperboliques, on a comme point de départ pour f presque θ,

$$\left|\iint_{LK_0} f(z)y^{\frac{r}{2}-2}\,dx\,dy-\iint_{K_0} f(z)y^{\frac{r}{2}-2}\,dx\,dy\right|<\varepsilon\,|J_r(LK_0)|$$

([3]) *Automorphes*, 2, p. 286 et suiv.

([4]) *Acta Math.*, 4.

([5]) *Math. Ann.*, 117, 1940 et surtout *Acta Mathematica*, 80, 1948.

dans les cas paraboliques et hyperboliques; k_0 représente un cercle, de centre non euclidien z_0 quelconque [soumis à des restrictions ([5])] et où J_r est l'intégrale

$$J_r(LK_0) = \iint_{LK_0} y^{\frac{r}{2}-2}\,dx\,dy = \iint_{K_0} \frac{y^{\frac{r}{2}-2}}{|yz+\delta|^r}\,dx\,dy.$$

Dans le cas elliptique, l'intégrale fondamentale est (u étant un point fixe)

$$J'_r = \iint |z+u|^{-r} y^{\frac{r}{2}-2}\,dx\,dy.$$

on est conduit à des convergences uniformes dans les bandes verticales, n'atteignant pas l'axe réel; on suppose r supérieur à 2.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Théorèmes d'existence et d'unicité pour les équations de la théorie unitaire de Jordan-Thiry.* Note (*) de Mme **Yvonne Fourès-Bruhat**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le problème du déterminisme se pose dans la théorie unitaire de Jordan-Thiry sous forme du problème de Cauchy relatif à un système d'équations aux dérivées partielles d'un type que j'ai précédemment étudié. La solution obtenue admet pour approximation la solution du même problème pour les équations primitives de l'électromagnétisme relativiste : si le facteur de gravitation est stationnaire, il est constant.

Équations de la théorie unitaire de Jordan-Thiry ([1]). — Le problème du déterminisme se pose, dans la théorie unitaire, sous la forme du problème de Cauchy relatif au système d'équations, aux dérivées partielles du second ordre, aux quinze fonctions inconnues $\gamma_{\lambda\mu}$

(1) $$S_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\beta}R \qquad (\alpha, \beta = 0, 1, \ldots, 4),$$

$R_{\alpha\beta}$ est le tenseur de Ricci d'un espace de Riemann pentadimensionnel, cylindrique par rapport à x^0, de métrique

$$d\sigma^2 = \gamma_{\lambda\mu}\,dx^\lambda\,dx^\mu = (V\,dx_0 + \beta\varphi_i\,dx^i)^2 + ds^2 \qquad (i = 1, 2, \ldots, 4),$$

$ds^2 = g_{ij}\,dx^i\,dx^j$ est la métrique de l'espace-temps, φ_i le potentiel-vecteur, V le facteur de gravitation.

En coordonnées isothermes, les équations (1) se réduisent à des équations $G_{\alpha\beta} = 0$, pour lesquelles j'ai démontré l'existence et l'unicité de la solution du problème de Cauchy. En effet

$$R_{\alpha\beta} \equiv G_{\alpha\beta} + L_{\alpha\beta}.$$

(*) Séance du 7 mai 1951.

([1]) Y. Thiry, *Thèse*, 1950 (à paraître au *Journal de Liouville*).

avec

$$G_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2} g^{ij} \frac{\partial^2 \gamma_{\alpha\beta}}{\partial x^i \partial x^j} + P_{\alpha\beta}(\gamma_{\lambda\mu}, \partial_i \gamma_{\lambda\mu}),$$

$$L_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2} \gamma_{\beta\mu} \partial_\alpha F^\mu + \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\mu} \partial_\beta F^\mu,$$

$F^\mu \equiv \nabla_\lambda \gamma^{\lambda(\mu)} = 0$ est la condition d'isothermie pour x^μ.

Problème du déterminisme. — Je suppose donnés pour $x^4 = 0$ (variété d'espace) les $\gamma_{\lambda\mu}$ et $\partial_4 \gamma_{\lambda\mu}$ (respectivement cinq et quatre fois différentielles), c'est-à-dire les potentiels g_{ij} (la forme quadratique $g_{ij} X^i X^j$ étant hyperbolique normale), le potentiel-vecteur φ_i, le facteur de gravitation V et leurs dérivées premières. Nous supposons que ces quantités satisfont aux « conditions initiales » (²)

(2) $$S^\lambda_4 = 0 \text{ pour } x^4 = 0$$

et que, de plus,

(3) $$F^\mu = 0 \qquad \text{pour} \quad x^4 = 0.$$

Je déduis des équations (2) et (3) $\partial_4 F^\mu = 0$ pour $x^4 = 0$.

Le problème de Cauchy ainsi posé admet une solution unique relativement aux équations $G_{\alpha\beta} = 0$. *Cette solution est isotherme et vérifie les équations* $R_{\alpha\beta} = 0$: les conditions de conservation $\nabla_\lambda S^\lambda_\mu \equiv 0$ montrent en effet que les F^μ vérifient un système d'équations aux dérivées partielles hyperboliques homogène, d'où l'on déduit $F^\mu = 0$.

Équations primitives de l'électromagnétisme relativiste. — Ce sont des équations aux inconnues g_{ij}, φ_i obtenues en faisant V = const. dans les quatorze premières équations de la théorie unitaire écrites par Thiry sous la forme

(4) $$\left\{ \begin{array}{l} \bar{S}_{ik} - \frac{\beta^2 V^2}{2}\left(\frac{1}{4} g_{ik} F^{jh} F_{jh} - F_i{}^j F_{kj}\right) + \frac{1}{V}\left[\bar{\nabla}_k(\partial_i V) - g_{ik} \bar{\Delta}_2 V\right] = 0, \\ \bar{\nabla}_j F^j{}_i + \frac{3\,\partial_j V}{V} F^j{}_i = 0; \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{V} \bar{\Delta}_2 V - \frac{\beta^2 V^2}{4} F^{jh} F_{jh} = 0.$$

Ces quatorze équations sont du même type que $G_{\alpha\beta} = 0$ si les coordonnées x^α sont isothermes, c'est-à-dire ici si x^i est isotherme dans l'espace-temps et si φ_i satisfait à la condition habituelle $\nabla_i \varphi_i = 0$.

Un raisonnement analogue au précédent et l'utilisation des identités $\bar{\nabla}_i S^i_k \equiv 0$ et $\bar{\nabla}_i(\bar{\nabla}_j F^{ji}) \equiv 0$ démontre l'existence d'une solution des quatorze équations (4) (où l'on a fait V = const.), isotherme, quand les données de Cauchy satisfont aux « conditions initiales » et aux conditions d'isothermie.

Comparaison des résultats. — La théorie primitive de l'électromagnétisme

---

(²) LICHNEROWICZ, *Problèmes globaux en mécanique relativiste*, Hermann, Paris, 1939.

relativiste devant être une première approximation de la théorie unitaire, la solution trouvée des quinze équations (1) doit différer très peu, pour que la théorie unitaire soit recevable de la solution des quatorze équations primitives, pour une même valeur de V. Je démontre qu'il en est bien ainsi et même que le facteur de gravitation V reste constant s'il est stationnaire, c'est-à-dire si $V = \text{const.}$ et $\partial_4 V = 0$ pour $x^4 = 0$. J'utilise pour la démonstration les identités $\nabla_k S_i^k = 0$ et $\overline{\nabla}_k \overline{S}_i^k = 0$ qui donnent : $\overline{\Delta}_2(\partial_i V) + P_h \partial_h V = 0$, d'où résulte : $\partial_i V = 0$, $V = \text{const.}$ C. Q. F. D.

Le carré du champ électrique est dans ce cas égal au carré du champ magnétique.

CALCUL GRAPHIQUE. — *La dérivation successive des courbes expérimentales.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous avons indiqué autrefois [1] un procédé de dérivation expérimentale avec sa justification théorique, procédé consistant, les ordonnées expérimentales étant d'équidistance h, à prendre pour dérivée à l'abscisse ph, le quotient par $N(N+1)h$ de l'excès de la somme des N ordonnées de rangs $p+1$, $p+2\ldots$, $p+N$, sur la somme des ordonnées de rangs $p-1$, $p-2, \ldots$ $p-N$. Nous avions bien précisé qu'il fallait calculer la dérivée pour tous les points successifs, et passer ensuite au mieux à travers les points.

En observant le graphique de la dérivée, on trouve que la fine dentelure de la courbe donnée a presque disparu, ce qui se comprend sans peine puisqu'on opère sur des moyennes de N ordonnées; mais on constate aussi l'apparition inattendue d'une sorte d'oscillation d'assez longue période, que l'on pense d'autant moins à croire liée à l'imprécision expérimentale, et les dérivations successives amplifient jusqu'à la caricature cette allure défectueuse, que l'on espérait corriger empiriquement avec une assez grande sécurité à la première dérivation,

Nous donnons ci-dessous l'explication de cette étrange propriété.

La dérivation portant sur $(2N+1)$ ordonnées, l'ensemble des points expérimentaux doit donc contenir exactement q tels groupes. Cela étant, l'irrégularité, liée à l'imprécision expérimentale, est une fonction, nulle en moyenne sur l'intervalle $(2N+1)qh$, que l'on peut représenter par une série de Fourier. Voyons ce que donne, dans la dérivée telle que nous la calculons, l'harmonique d'ordre m de cette perturbation, soit, au point $x = ph$,

$$a_m \sin 2m\pi \frac{p}{q(2N+1)}$$

(les résultats sont analogues pour le terme en cosinus) : les formules classiques

---

[1] *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 579.

sur la sommation des sinus d'arcs en progression arithmétique donnent l'amplitude

$$A m = \frac{2 a_m}{N(N+1)h} \frac{\sin \frac{m(N+1)\pi}{q(2N+1)} \sin \frac{mN\pi}{q(2N+1)}}{\sin \frac{m\pi}{q(2N+1)}}.$$

Pour discuter cette expression, supposons N grand, m et q moyens. Posant $(m\pi/2q) = z$, on trouve $A_m \sim (2a_m/Nh)(\sin^2 z/z)$. Or, $\sin^2 z/z$ est maximum pour $z = 1,165$. Le fondamental et les harmoniques étant supposés de même amplitude, après dérivation l'harmonique m est amplifié $0,93q$ fois. La dérivation renforce donc l'harmonique de rang $2zq/\pi$ ou $(3/4)\,q$; c'est-à-dire qu'on a créé une ondulation dont la période est $(4/3)(2N+1)h$, soit les $4/3$ de la largeur du « rateau de dérivation ». Avec une dérivation utilisant 9 termes comme nous le faisons volontiers, cela fait une période de 12 termes.

Si l'imprécision expérimentale n'était pas chose si complexe, et si donc ce schéma était vraiment rigoureux, on pourrait espérer neutraliser l'ondulation en prenant, à la dérivation suivante, $N' = 4/3(2N+1)$, puisque ainsi son effet serait nul sur chacun des deux constituants de la dérivée. Mais alors le rateau s'étendrait trop vite et il aurait atteint tout l'intervalle expérimental avant que l'ordre de dérivation soit devenu un peu notable, et surtout nous n'aurions bien vite plus le droit d'appliquer la formule de dérivation, laquelle suppose que le long des dents du rateau le phénomène expérimental soit représentable par une loi du 2e degré.

Il est donc nécessaire de supprimer l'ondulation après dérivation, par un lissage soigneux. Nous montrerons dans un autre Ouvrage qu'on peut y arriver par le calcul avec une certaine sécurité, quoique péniblement; mais si l'on doit lisser graphiquement, et surtout renouveler plusieurs fois la dérivation, on introduit très vite un élément subjectif fort grave (nous l'avons constaté dans le dépouillement d'expériences thermiques où apparaissait une énorme ondulation étrangère au problème physique), qui nous conduit à rappeler une fois de plus combien un document expérimental permet mal les conclusions d'une analyse un peu fouillée.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Processus de Markoff. Cas dénombrable.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. La présente Note fait suite à trois Notes antérieures [1]. Je voudrais d'abord m'excuser d'avoir dans la première présentés comme nouveaux quelques résultats déjà établis par J. L. Doob [2], puis revenir sur une phrase ambiguë de ma dernière Note.

---

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 467, 1208; 232, 1951, p. 1400.

(2) *Transactions of the Amer. Math. Soc.*, 58, 1945, p. 455-473.

Après avoir dit qu'un processus du premier type est bien défini par les coefficients $\lambda_h = 1/\mu_h$ et $p_{h,k}$, j'avais ajouté : il n'en est ainsi pour aucun autre type. Il est exact qu'il n'existe de théorème général analogue pour aucun autre type. Mais certains processus particuliers du troisième type sont bien définis par les coefficients considérés.

Si en effet $p_h = \sum_k p_{h,k} < 1$, il y a une probabilité positive $1 - p_h$ que l'instant où le système quitte l'état A_h soit celui d'une *fuite instantanée à l'infini*. Il peut arriver qu'il n'existe qu'un chemin permettant le retour en un temps fini. Alors le processus est bien défini si on connaît les λ_h et les $p_{h,k}$.

Exemple. — $p_{h,h-1} = 1$ $(h \geqq 1)$, tous les autres $p_{h,k}$ (donc tous les $p_{0,k}$) nuls. Si $\Sigma\mu_h = \infty$, le système ne peut pas revenir de l'infini en un temps fini; les données sont incompatibles. Si $\Sigma\mu_h < \infty$, il y a un chemin de retour et un seul, et le processus est bien défini par les λ_h et les $p_{h,k}$. Si, au lieu de $p_{h,h-1} = 1$, on suppose $p_{h,h-r} = 1$ (r entier donné > 1, $h \geqq r$) et $\Sigma\mu_h < \infty$, il y a r chemins de retour possibles; le processus reste indéterminé.

2. L'objet de la présente Note est surtout d'esquisser une théorie générale des processus des trois derniers types, en modifiant d'ailleurs pour le cinquième et le sixième les définitions antérieurement proposées.

Cinquième type. — Nous le caractériserons par l'apparition de la circonstance suivante : il existe au moins un état instantané, soit A_h, pour lequel l'ensemble E_h des t pour lesquels $H(t) = h$ puisse être mesurable, mais pas de mesure nulle. On peut, sans restriction essentielle, le supposer fermé. Soit τ la mesure de la partie de E_h intérieure à $(0, t)$, et $\theta = t - \tau = \Phi(\tau)$ celle de l'ensemble complémentaire. C'est une fonction aléatoire constamment croissante, totalement discontinue, additive, la loi de ses accroissements étant stationnaire. Elle dépend d'un processus de type bien connu.

Il peut exister plusieurs états analogues, ou même une infinité. Mais la réunion des E_h qui leur correspondent ne peut remplir aucun intervalle, et dans chacun des intervalles complémentaires la loi de l'évolution est d'un des quatre premiers types; il en est de même de celle qui définit l'ordre de succession des états instantanés.

En réduisant à zéro le temps réservé aux états instantanés, c'est-à-dire en supposant que θ, et non t, représente le temps, on obtient un processus du quatrième type. La définition constructive qui précède s'étend ainsi à tous ceux des processus du quatrième type pour lesquels il n'y a qu'une infinité dénombrable au plus d'états fictifs distincts.

Sixième type. — Ce type est caractérisé par l'apparition d'ensembles E_h non mesurables; il y en a alors au moins deux. On en connaît un exemple trivial : $P_{h,l}(t)$ indépendant de h et de t. On peut définir le processus le plus général de ce type en représentant chaque état possible par deux indices h et l.

La variation du premier indice $h = H(t)$ dépendra d'un processus d'un des cinq premiers types. A chaque valeur de h seront associées n_h valeurs possibles de l ($1 \leq n_h \leq \infty$, un au moins des $n_h > 1$), et, tant que $H(t) = h$, ces valeurs se succéderont suivant une loi du type trivial que nous venons de rappeler.

Supposons, pour simplifier, qu'un seul des n_k, soit n_0, soit > 1. Si alors l'état A_0 est stable ($\mu_0 > 0$), la réunion des différents $E_{0,l}$ est une réunion d'intervalles dont tous les points sont des points de discontinuité. Si l'état A_0 est instantané, c'est-à-dire si $H(t)$ est une fonction aléatoire du cinquième type, E_0 est un ensemble parfait discontinu, de mesure positive. Ce cas ne saurait être considéré comme plus simple que le précédent. C'est pour cela que nous avons modifié notre classification initiale, de manière à le rattacher au sixième type (et non au cinquième).

Septième type. — Les fonctions $P_{h,k}(t)$ elles-mêmes ne sont pas toutes mesurables. La possibilité de ce cas résulte d'un exemple de J. L. Doob [3]. D'une manière générale, nous dirons qu'un processus est du type de Doob si les $P_{h,k}(t)$ ne sont pas mesurables, et n'ont pas d'autre valeur possible que 0 et 1, de sorte que le processus cesse d'être aléatoire. Au sujet du processus le plus général du septième type, nous ne pouvons que suggérer l'hypothèse suivante : on le déduit du type de Doob par une combinaison d'indices analogue à celle indiquée à propos du sixième type. Ainsi, on choisirait d'abord un indice h dépendant d'un des processus des cinq premiers types. Pour chaque h, ou pour certains h, un second indice k dépendrait d'un processus du tye de Doob. Pour chaque k, ou pour certains k, un dernier indice l dépendrait d'un processus du cas trivial du sixième type.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Une généralisation de la notion de valuation pour les treillis quelconques et son application aux distributions de la statistique quantique*. Note de M. **Marcel-Paul Schützenberger**, présentée par par M. Émile Borel.

Dans une précédente Note [1] j'ai défini une classe d'expressions (contenant en particulier les informations au sens de Fisher et au sens de Wiener) comme les solutions continues homogènes et de degré 1 de l'équation

$$(1) \quad K(x, y+z) + K(y, z) = K(y, z+x) + K(z, x) = K(z, x+y) + K(x, y),$$

où x, y et z sont les probabilités relatives à trois sous-ensembles disjoints de l'ensemble des valeurs d'une variable aléatoire.

(3) *Transactions of the Amer. Math. Soc.*, **52**, 1942, p. 37-64 (*voir* p. 38, remarques suivant le th. 1).

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 925.

$K(x, y)$ est le gain d'information attaché à la distinction des deux sous-ensembles X et Y à l'intérieur de $X \cup Y$. L'équation (1) exprime le fait que la somme des gains attachés à une suite admissible de semblables opérations ne dépend que de la partition résultante et qu'elle est donc une fonction $|\varpi|$ des éléments ϖ du treillis $\mathfrak{M}$ des relations d'équivalence de l'ensemble des valeurs de la variable aléatoire considérée. Réciproquement, la possibilité d'une semblable définition implique pour toute fonction $|\varpi|$ des éléments de $\mathfrak{M}$ des propriétés qui en font une généralisation naturelle de la notion de valuation et qui permettent en outre de résoudre simplement (1).

Définition d'une valuation généralisée. — Soit un treillis T d'éléments $a, b, \ldots$. Nous dirons que l'application $x \to |x|$ des éléments de T dans un anneau commutatif $\mathfrak{A}$ est une valuation généralisée si :

(2) Pour tout a et b :

$[a \cap b, a \cup b]$ isomorphe à $[a \cap b, a] \times [a \cap b, b]$ entraîne $|a \cap b| + |a \cup b| = |a| + |b|$.

Cette condition, plus faible que la condition classique, s'y réduit cependant pour les treillis distributifs. L'existence d'une valuation généralisée non triviale n'entraîne pas nécessairement la modularité de T. Par exemple si T est le matroïde des relations d'équivalence d'un ensemble fini E, toute valuation généralisée de la relation ϖ de E formée des sous-ensembles disjoints $X_1, X_2, \ldots, X_i$ est de la forme

$$|\varpi| = f(X_1) + f(X_2) + \ldots + f(X_i) + f(E), \tag{3}$$

où f est une application dans $\mathfrak{A}$ des parties de E.

Réciproquement on montrerait que (2) entraîne (1) puisqu'il permet de définir

$$K(x_i, x_j) = |(X_1)(X_2)\ldots(X_i)(X_j)| - |(X_1)(X_2)\ldots(X_i \cup X_j)|.$$

Les f étant arbitraires et K satisfaisant à l'équation aux dérivées partielles $\partial^3 K(x, y)/\partial^2 x \partial y = \partial^3 K(x, y)/\partial x \partial^2 y$, on voit l'analogie qui existe entre les valuations généralisées d'un matroïde de relations d'équivalence et les valuations classiques du treillis distributif que définit sur l'espace-temps la théorie de la relativité [*cf.* G. Birkhoff ([2])].

Application aux distributions des statistiques quantiques. — Posons $P\begin{Bmatrix} g_1, g_2, \ldots, g_i \\ n_1, n_2, \ldots, n_i \end{Bmatrix}$ = probabilité conditionnelle de trouver respectivement n_1, $n_2, \ldots, n_i$ particules dans les domaines $1, 2, \ldots, i$ de mesure $g_1, g_2, \ldots, g_i$ quand sont déjà fixés $N = \Sigma n_i$ et $G = \Sigma g_i$.

D'après l'axiome des probabilités composées :

$$P\begin{Bmatrix} g_i, g_j + g_k \\ n_i, n_j + n_k \end{Bmatrix} P\begin{Bmatrix} g_j, g_k \\ n_j, n_k \end{Bmatrix} = P\begin{Bmatrix} g_j, g_k + g_i \\ n_j, n_k + n_i \end{Bmatrix} P\begin{Bmatrix} g_k, g_i \\ n_k, n_i \end{Bmatrix}.$$

([2]) *Lattice theory*, New-York, 1948, p. 150-151.

Donc LogP satisfaisant à (1) se déduit d'une valuation du matroïde des partitions de N. $P\begin{Bmatrix} g_1, g_2, \ldots, g_i \\ n_1, n_2, \ldots, n_i \end{Bmatrix}$ est donc de la forme $\Pi f(g_i, n_i)/f(G, N)$ D'autre part, d'après l'axiome des probabilités totales,

$$P\begin{Bmatrix} g_i, g_j + g_k \\ n_i, n_j + n_k \end{Bmatrix} = \sum_{a=0}^{n_j+n_k} P\begin{Bmatrix} g_i, g_j, g_k \\ n_i, a, n_j + n_k = a \end{Bmatrix}.$$

C'est-à-dire pour tout g_i, g_j, g_k :

$$f(g_i, n_i) f(g_i + g_k, n_j + n_k) = \sum_{a=0}^{n_j+n_k} f(g_i, n_i) f(g_j, a) f(g_k, n_j + n_k - a).$$

Soit maintenant $f(u)$ une densité de probabilité et $\psi(v)$ sa deuxième caractéristique. Écrivons $f^{*g}(u)$ pour la densité de probabilité dont la deuxième caractéristique est $g\psi(v)$. Les équations précédentes montrent que pour toute distribution

$$P\begin{Bmatrix} g_1, g_2, g_3, \ldots, g_i \\ n_1, n_2, n_3, \ldots, n_i \end{Bmatrix} = \frac{\Pi f^{*g_i}(n_i)}{f^{*G}(N)}.$$

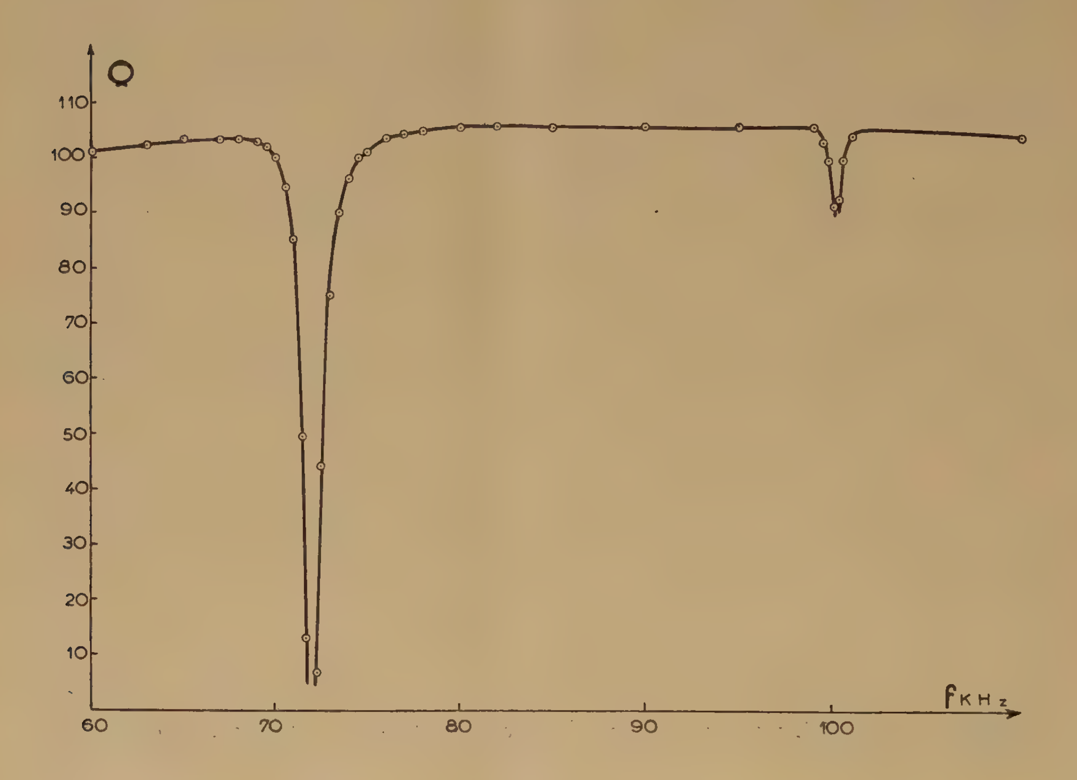
Il est intéressant de remarquer que si l'on admet que les raisonnements ci-dessus s'appliquent aux probabilités $\overline{P}\begin{Bmatrix} g_1, g_2, \ldots, g_i \\ n_1, n_2, \ldots, n_i \end{Bmatrix}$ pour que les particules 1, 2, ..., n_1, n_1+1, n_1+2, ..., n_{i+k}, ..., N occupent des domaines de mesures respectives $g_1, g_2, \ldots, g_i$, on doit avoir une expression analogue pour les $\overline{P}$. On constate qu'il en est bien ainsi pour les trois statistiques habituelles avec g variant continûment pour la statistique de Boltzmann et par valeurs entières pour les deux autres. En général, $P \neq \overline{P}$.

MÉCANIQUE. — *Mesure du module d'Young des ferrites*. Note de MM. **Louis Weil** et **Louis Bochirol**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons déterminé le module d'Young d'un ferrite mixte $Fe_2O_3Ni_{0,3}Zn_{0,7}O$ en cherchant la fréquence de résonance mécanique des oscillations radiales d'anneaux. Ces oscillations ont été excitées par magnétostriction : un bobinage, parcouru par un courant de fréquence variable créait le champ; nous avons détecté la résonance mécanique, caractérisée par une absorption de puissance active, par la chute brusque du Q du circuit (*fig.*).

L'un de nous a remarqué qu'on pouvait obtenir des oscillations de magnétostriction importantes, même dans un noyau de très faible magnétostriction à saturation (environ 1.10^{-6} pour le ferrite étudié), s'il existe des valeurs de l'aimantation au voisinage desquelles la variation de longueur dl/l pour une petite variation de champ est suffisamment grande. Nous avons cherché ces

conditions optima en étudiant l'influence d'une aimantation continue parallèle et superposée à l'aimantation alternative. Nous avons obtenu la courbe ci-contre en utilisant simplement comme polarisation l'aimantation rémanente de l'anneau.



La formule donnant les fréquences des vibrations radiales d'un anneau de méridienne circulaire, de section faible, est (Love)

$$N = \frac{1}{2\pi r}\sqrt{\frac{E}{\rho}}\sqrt{1+p^2},$$

r étant le rayon moyen, E le module d'Young, ρ la masse spécifique, p le rang du partiel. M. Kuntzmann a montré que pour un anneau de méridienne rectangulaire, de section finie, d'épaisseur radiale d, de hauteur h faible, N_0 gardait la même valeur et que

$$N_1 = N_0\sqrt{\frac{2}{1+\frac{d^2}{6r^2}}}.$$

Avec l'anneau utilisé ($r = 1,124$, $h = 0,312$, $d = 0,454$), on déduit ainsi $N_1/N_0 = 1,394$ et l'expérience donne 1,39. L'écart est inférieur aux erreurs d'expériences. Pour le module d'Young on trouve $1,17.10^{12}$ C. G. S.

Nous avons remarqué que ρ influe sur E; la densité de l'anneau étudié n'étant

que de 4,5, on peut déduire d'expériences en cours, et de mesures analogues faites sur des métaux frittés, que la valeur de E trouvée est bien inférieure à celle du ferrite massif ($\rho = 5{,}29$, mesurée aux rayons X).

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Effets de liaisons supplémentaires, introduites après les charges, dans les solides visco-élastiques.* Note (*) de M. **Franco Lévi**, transmise par M. Gustavo Colonnetti.

Imaginons d'appliquer un système quelconque de forces extérieures à un solide visco-élastique homogène, isostatique ou hyperstatique ([1]) et soit δ_0 le déplacement subi par un point P du corps dans une direction p pendant la déformation élastique instantanée. Soit d'autre part X_0 la valeur de la réaction hyperstatique qui aurait pris naissance en P, au moment de l'entrée en action des forces, si le déplacement de ce point dans la direction p avait été empêché par la présence d'une liaison supplémentaire V.

Il est évident qu'en régime purement élastique, si l'on applique les charges avant d'introduire la liaison V, cette dernière ne donnera jamais lieu à l'apparition d'aucune réaction. Il n'en sera plus de même en régime visco-élastique du moment que, sous l'action prolongée des charges, la déformation tendra à se poursuivre. Cette fois une liaison introduite après coup devra donc réagir avec une intensité croissante pour empêcher le déplacement que son point d'application subirait par suite du fluage.

Proposons-nous alors d'étudier la loi de variation dans le temps de la réaction X en supposant d'avoir affaire à un corps visco-élastique homogène à fluage linéaire.

Pour ce faire il nous suffira d'égaler à zéro la somme des déplacements subis à un instant t quelconque par le point P, supposé libéré de la liaison V, sous l'effet des charges permanentes et de la réaction X.

En l'absence de la liaison V, le déplacement de P, provoqué par l'action des charges permanentes, vaudrait :

$$\delta_1 = \delta_0(1 + E\bar{\varepsilon}_0)$$

(où nous avons désigné par E le module élastique du matériau constituant le corps considéré, par $\bar{\varepsilon}_0$ la loi de variation du fluage spécifique en fonction du temps).

(*) Séance du 7 mai 1951.

([1]) Pour la définition exacte de ce que nous entendons par « solide visco-élastique », ainsi que pour la discussion des limites d'application des raisonnements qui vont suivre, on voudra bien se reporter à notre Ouvrage : *Fluage, Plasticité, Précontrainte*, Dunod, Paris, 1951.

Quant à l'effet de la réaction X il comprendrait : *a.* une fraction élastique

$$\delta_2 = - X \frac{\delta_0}{X_0};$$

b. Une fraction visco-élastique qui peut s'écrire

$$\delta_3 = - \int_0^t X \frac{\delta_0}{X_0} E \frac{d\bar{\varepsilon}_0}{dt} dt.$$

En égalant à zéro la somme algébrique de ces déplacements on obtient l'équation du phénomène sous la forme

$$\delta_0 (1 + E\bar{\varepsilon}_0) - X \frac{\delta_0}{X_0} - \int_0^t X \frac{\delta_0}{X_0} E \frac{d\bar{\varepsilon}_0}{dt} dt = 0.$$

Soit, en dérivant par rapport à t et en ordonnant les termes

$$(a) \qquad \frac{dX}{dt} + X E \bar{\varepsilon}'_0 - X_0 E \bar{\varepsilon}'_0 = 0.$$

Pour pouvoir préciser la condition limite qui accompagne cette équation, il nous faut alors fixer l'origine des temps adoptée pour la loi de variation du fluage spécifique. Pour simplifier, nous supposerons de faire coïncider cette origine avec le moment où la liaison supplémentaire V est appliquée au corps. Ce faisant nous ne restreignons en effet en aucune manière la portée de notre étude.

Avec cette hypothèse la condition limite s'écrit :

$$t = 0 (\bar{\varepsilon}_0 = 0) \qquad X = 0.$$

En intégrant l'équation (a) on aboutit alors, pour la loi de variation de X, à l'expression très simple :

$$X = X_0 (1 - e^{-E\bar{\varepsilon}_0}).$$

Il suffit d'introduire dans cette formule les données numériques qui caractérisent le fluage du béton pour se rendre compte de l'importance considérable que peut prendre le phénomène qui nous occupe. On trouve en effet que pour un béton jeune de qualité ordinaire la réaction peut atteindre, pour $t = + \infty$, une valeur égale aux 8/10e de la valeur élastique correspondante.

Bien entendu ces résultats numériques supposent que la liaison V soit parfaitement rigide. S'il n'en est pas ainsi, autrement dit si V présente également un comportement visco-élastique, la valeur finale de X en résultera moins élevée. Pour l'évaluer il suffira de reprendre les raisonnements qui précèdent en introduisant dans l'équation (a) un terme supplémentaire qui tienne compte du tassement de V.

AÉRODYNAMIQUE. — *Application de l'approximation homographique à l'étude des écoulements transsoniques.* Note (*) de M. **Paul Germain**, présentée par M. Joseph Pérès.

Formation de quelques solutions simples d'une équation aux dérivées partielles du type mixte; en particulier d'une solution fondamentale dans la région elliptique. Ces solutions permettent, avec une bonne approximation, l'étude de quelques écoulements transsoniques, étudiés jusqu'ici avec l'équation de Tricomi.

1. Divers auteurs [1] ont déjà signalé que dans l'étude des écoulements transsoniques, on obtiendrait une bonne approximation des phénomènes si dans l'équation rigoureuse dont dépend l'écoulement

$$k(\sigma)\psi_{\theta\theta}+\psi_{\sigma\sigma}=0 \tag{1}$$

on approchait $k(\sigma)$ par une fonction homographique $\sigma/(\sigma+a)$, a étant une constante positive, $\sigma+a>0$. Le changement de variables $\theta'=\mu\theta$, $\sigma'=\lambda\sigma$ permet d'ailleurs de ramener à une seule d'entre elles les équations obtenues pour différentes valeurs de a. De plus si $\lambda^3=\mu^2$, et si λ augmente indéfiniment, l'équation limite est celle de Tricomi. Dans la suite nous prendrons $a=1$, et désignerons par $H(\psi)$ l'équation.

Les caractéristiques sont des cycloïdes dont on obtient une représentation paramétrique simple en posant $\sigma=-\sin^2\varphi$. La tangente au point courant s'écrit

$$(\sigma+1)\operatorname{tg}\varphi-\theta-\varphi=0. \tag{2}$$

On vérifie aisément que la fonction $\varphi(\theta,\sigma)$ *définie par* (2) *satisfait à* $H(\varphi)=0$.

En supposant φ compris entre $-\pi/2$ et $\pi/2$, cette solution réelle est uniforme dans la région $D^+(O)$ du demi-plan $\sigma+1>0$, extérieure aux caractéristiques issues de l'origine, et prend trois valeurs dans la région $D^-(O)$ intérieure à ces caractéristiques. En faisant le passage à la limite qui conduit à l'équation de Tricomi, on retrouve la solution bien connue [2] définie par $\psi^3=3(\sigma\psi+\theta)$. Par dérivation et intégration par rapport à θ, on obtient aisément des solutions de $H(\psi)=0$, uniformes dans $D^+(O)$, prenant trois valeurs dans $D^-(O)$ correspondant à des solutions classiques de l'équation de Tricomi. Ces solutions en particulier jouissent des propriétés que doit posséder la fonction de courant de l'écoulement transsonique dans une tuyère. On a donc ainsi une méthode très simple pour construire de tels écoulements.

(*) Séance du 30 avril 1951.

(1) En particulier H. Cabannes, *Thèse*, 1950; R. Legendre, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1419.

(2) H. Cabannes, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 102.

2. L'équation étant invariante par translation parallèle à l'axe des θ, on en obtient d'autres solutions par superposition intégrale de la forme

$$(3) \qquad F(\theta, \sigma) = \int_b^c \varphi(\theta - t, \sigma) f(t)\, dt.$$

Supposons d'abord t réel, l'intervalle (b, c) étant $(0, +\infty)$. Sous des conditions très larges F est définie sans ambiguïté en tout point θ, σ extérieur au domaine limité par le demi-axe des θ positifs, la caractéristique OC issue de O située dans la région $\theta > 0$ et la droite $\sigma + 1 = 0$. Un examen plus approfondi montre que dans cette région, $F(\theta, \sigma)$ doit être définie

$$F(M) = \int_0^m \varphi(\theta - t, \sigma) f(t)\, dt + \int_m^l \varphi(\theta - t, \sigma) f(t)\, dt + \int_l^\infty \varphi(\theta - t, \sigma) f(t)\, dt,$$

si l et m $(l < m)$ désignent les abscisses des points de l'axe des θ, situés sur les caractéristiques issues de $M(\theta, \sigma)$, et si *sur le segment l, m qui est ainsi décrit trois fois, on suit par continuité les trois déterminations de la fonction φ.* Ces solutions sont donc en général singulières sur la caractéristique OC. Si pour les petites valeurs de t, $f(t) = O(t^n)$, le passage à la limite conduisant à l'équation de Tricomi conduit aux solutions obtenues par séparation des variables [3].

En prenant l'intégrale (3) sur le segment $(-\theta_0, +\theta_0)$ ou sur les demi-droites $(-\infty, -\theta_0;\ \theta_0, +\infty)$, on obtient des solutions qui ont des singularités sur les caractéristiques d'un point M et sur leurs « réfléchies » sur l'axe des θ analogues à certaines solutions de l'équation [3] de Tricomi.

3. Le cas où t prend des valeurs complexes requiert au préalable l'étude de la surface de Riemann de la fonction $\varphi(t)$ définie par (σ et θ étant des paramètres)

$$(\sigma + 1)\operatorname{tg}\varphi - \varphi - \theta + t = 0.$$

Si l'on suppose $|R_0(\varphi)| < \pi/2$, $\varphi(t)$ est défini sur une surface à trois feuillets qu'il est facile de construire et dont on peut suivre les déformations lorsque θ et σ varient. Par un choix convenable de $f(t)$ et du chemin d'intégration, il est possible comme pour l'équation de Tricomi de définir des solutions continues dans toute la région $\sigma + 1 \geqq 0$ à l'exception de certains points isolés du demi-plan elliptique en lequel la solution présentera une singularité. Ainsi la solution

$$\int_{-it_0}^{+it_0} \varphi(\theta - t, \sigma) \frac{t\, dt}{(t^2 + t_0^2)^{\frac{3}{2}}},$$

où l'intégrale est prise en partie finie, sur deux chemins joignant $-it_0$ et it_0

---

[3] P. Germain, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1116.

est uniforme au voisinage du point singulier $M_0(\theta = 0, \sigma = \mathrm{sh}^2\omega)$ si $t_0 = \mathrm{sh}\,\omega\,\mathrm{ch}\,\omega - \omega$.

C'est d'ailleurs une *solution fondamentale* en M_0.

Comme les solutions définies en 2 et 3 généralisent des solutions de l'équation de Tricomi, on est en mesure de reprendre avec l'approximation homographique l'étude de certains écoulements faite jusqu'ici avec l'équation de Tricomi, par exemple : écoulement transsonique autour d'un profil (4), écoulement transsonique le long d'une paroi ondulée (5).

ASTROPHYSIQUE. — *Largeurs équivalentes des raies solaires et microturbulence.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Pecker** et **Cornelis de Jager**, présentée par M. André Danjon.

1. Dans la Note précédente, nous avons montré que l'existence de couches extérieures non turbulentes dans le Soleil conduit à une sous-estimation de la vitesse radiale des granules. Cette étude ne concernait que la partie du spectre de la turbulence relative aux éléments de grande dimension : chaque rayon lumineux n'en traverse qu'un seul. Les éléments plus petits — dont un certain nombre, de vitesses radiales différentes, et même de différents signes, sont traversés par le rayon lumineux — influencent surtout le contour de la raie, non sa position. Enfin on peut considérer des éléments encore plus petits, dont les vitesses sont distribuées au hasard dans une couche mince de température donnée et qui interviennent de la même façon que la température dans la formation du contour Doppler d'agitation thermique.

C'est cette microturbulence quasi thermique que nous allons étudier maintenant. En calculant à partir des largeurs équivalentes la vitesse de microturbulence, les différents auteurs ont admis implicitement que cette vitesse est indépendante de la profondeur, ce qui est faux. Comme dans la Note précédente, nous nous efforcerons d'évaluer l'erreur ainsi commise.

2. La largeur équivalente d'une raie peut être représentée par la fonction (1)

$$w = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I - I_\nu}{I}\, d_\nu = A \int_0^\infty g(\tau)\, b(\tau)\, \Psi(x, a, \omega)\, d\tau.$$

Nous cherchons à calculer w pour différentes répartitions de la vitesse micro-

---

(4) S. Tomotika, et K. Tamada, *Quart of Appl. Math.*, n° 4, 1949, VII, .

(5) Th. de Karman et J. Fabri, *Comptes rendus*, VIII, n° 2, 1950, p. 1271, 231, 1950.

(*) Séance du 30 avril 1951.

(1) J.-C. Pecker, Thèse, *Ann. d'Ap.*, 14, 1951.

turbulente ξ. Nous supposerons que cette vitesse est nulle pour $\tau < \tau_0$, et proportionnelle à la racine carrée de la température pour $\tau > \tau_0$. Nous étudierons les cas $\tau_0 = 0$; 0,2; 1,0 et 1,8; et $\alpha = (m_0/2k)\mu_1(\xi^2/T) = 0$; 0,1; 1,0; et 10. (Si α est égal à 1, cela signifie que la température et la turbulence influencent également l'élargissement de ces raies.)

Nous avons supposé que $g(\tau)b(\tau) \simeq e^{-k\tau}$ à une constante près, et que $b(\tau)$ est constante. De plus, la fonction x choisie correspond à des raies situées sur le palier de la courbe de croissance.

3. Avec la valeur $k = 0,6$, on trouve les valeurs suivantes pour $[w(\tau_0, \xi) - w(0,0)]/w(0,0)$ en fonction de α et de τ_0.

τ_0	0.	0,2.	1,0.	1,8.
$\alpha = 0$	0	0	0	0
0,1	0,024	0,0053	0,0014	0,00048
1	0,23	0,050	0,010	0,0031
10	1,7	0,25	0,053	0,0091

On peut voir par conséquent que les interprétations usuelles des largeurs équivalentes, qui supposent implicitement que $\tau_0 = 0$, conduirent à une sous-estimation notable de la vitesse de microturbulence. Si l'on admet par exemple que $\tau_0 = 1$, on voit que les valeurs usuellement admises doivent être multipliées par un facteur de l'ordre de 9 (puisque α varie comme ξ^2).

Pour $\tau_0 = 1,8$ on trouverait un facteur de l'ordre de 25.

Les énergies de ces éléments microturbulents doivent donc être multipliées par un facteur de l'ordre de 80 à 500.

4. En réalité, si l'on sait que la granulation commence à des profondeurs notables, il est possible que la microturbulence commence à un niveau plus proche de la surface. Le facteur que nous venons de calculer pourrait donc, le cas échéant, être sensiblement abaissé. Pour résoudre ce problème il serait intéressant d'étudier les mesures individuelles de raies (positions, contours, largeurs équivalentes) et d'en déduire pour chaque partie du spectre de turbulence la variation avec la profondeur dans l'atmosphère solaire.

5. Dans le cas des étoiles, l'étude critique que nous venons de faire s'applique aussi aux mesures de turbulence déduites de la position du palier de la courbe de croissance ([2]). Ces mesures pourraient donc s'interpréter soit par des grandes vitesses microturbulentes, soit par des couches microturbulentes, très voisines de la surface.

([2]) O. Struve and C. T. Elvey, *Ap. J.*, 79, 1934, p. 409.

MAGNÉTISME. — *Préparation et propriétés magnétiques des alliages gadolinium-magnésium riches en magnésium.* Note de Mme **Françoise Gaume-Mahn**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Le diagramme d'état des alliages gadolinium-magnésium n'a pas été déterminé. Mais, en se basant sur les résultats de Vogel ([1]), ([2]) concernant les diagrammes cérium-magnésium et lanthane-magnésium, on peut s'attendre à la formation, entre le gadolinium et le magnésium, des composés $GdMg_9$ (41,7 % de Gd), $GdMg_3$ 68,2 % de Gd), $GdMg_2$ (76,3 % de Gd), GdMg (86,6 % de Gd) et peut-être Gd_4Mg (96,3 % de Gd).

L'objet de ce travail est la détermination, par la méthode thermomagnétique, de la présence ou de l'absence de ces composés. J'ai donné récemment, à propos des alliages cérium-magnésium, les conclusions que l'on pouvait tirer des mesures paramagnétiques ([3]).

Il était particulièrement intéressant, dans les alliages de magnésium, de substituer au cérium, métal paramagnétique, un élément de la même famille, le gadolinium, qui possède les propriétés ferromagnétiques que l'on connaît ([4]).

La préparation des alliages présente certaines difficultés car le point de fusion relativement élevé du gadolinium (environ 1 200° C) est supérieur au point d'ébullition du magnésium sous la pression atmosphérique ($E_{760} = 1120°$ C); en outre, la diffusion du gadolinium solide dans le magnésium fondu est lente en raison de la grande différence des poids spécifiques des deux métaux [Mg 1,74; Gd 7,94$_8$ ([5])]. Pour obtenir des alliages purs et homogènes, une méthode de préparation particulière a été mise au point.

J'ai montré ([6]) que l'on obtient facilement, par déplacement du fluorure de gadolinium par le magnésium, une gamme d'alliages contenant de 0 à 30 % de gadolinium. Les titres plus élevés sont réalisés à partir d'alliages mères à 30 % de gadolinium, en distillant le magnésium, de façon ménagée, dans une atmosphère d'argon pur (à la pression atmosphérique) entre 1 000 et 1 100° C.

Les mesures magnétiques, effectuées à la balance, réalisée d'abord par Weiss et Foex ([7]) puis modifiée, pour les mesures de para et diamagnétisme par Foex et Forrer ([8]), permettent les conclusions suivantes :

([1]) Vogel, *Z. Anorg. Allgem. chem.*, 91, 1915, p. 277.

([2]) Vogel et Heumann, *Metallforschung*, 2, 1947, p. 1-8.

([3]) F. Mahn, *Thèse*, Paris, 1948, Masson et Cie, édit.

([4]) G. Urbain, P. Weiss et F. Trombe, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2132; F. Trombe, *Thèse*, Paris, 1936, Masson et Cie, édit; F. Trombe, *Ann. phys.*, 2e série, 7, 1937, p. 119-133.

([5]) Klemm, *Z. anorg. chem.*, 231, 1937, p. 138.

([6]) *Comptes rendus*, 233, 1949, p. 1298.

([7]) *J. Phys.*, 5, 1911, p. 1, 275, 744 et 895.

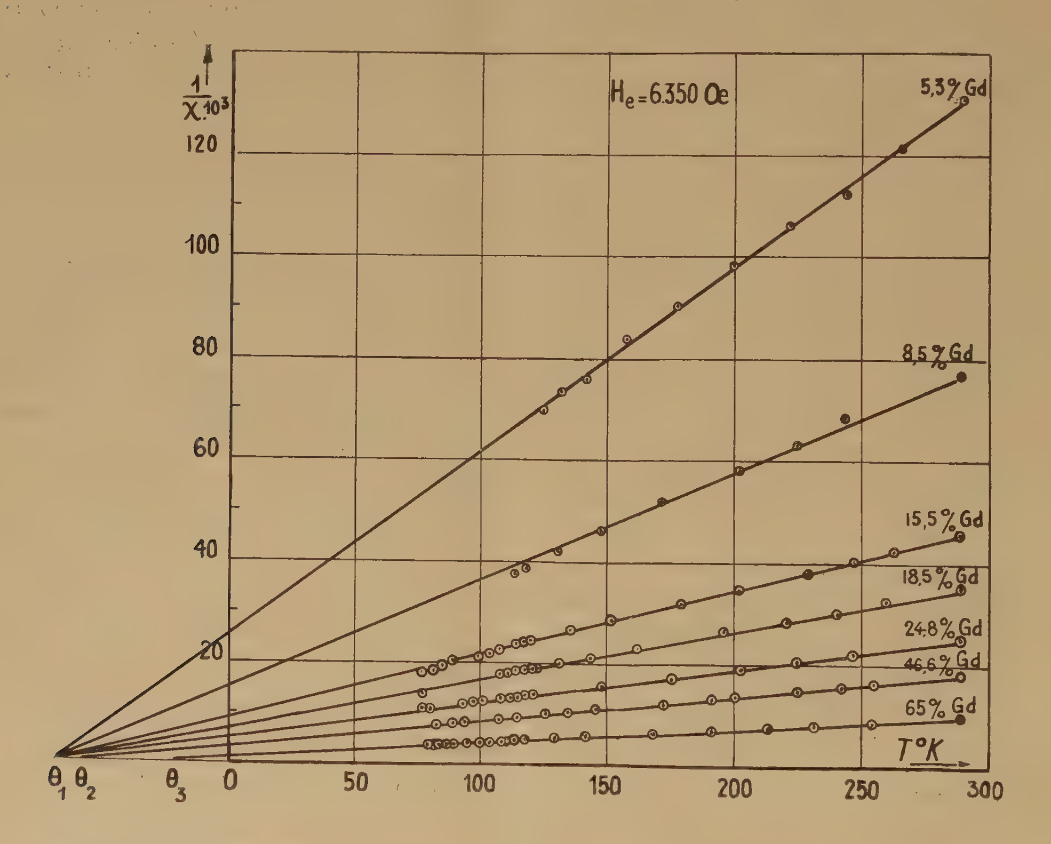
([8]) *J. Phys.*, (6), 7, 1926, p. 180.

1° Les alliages riches en magnésium, titrant de 0 à 65 % de gadolinium, sont purement paramagnétiques.

2° De 70 à 100 % de gadolinium, il existe une série d'alliages présentant, à basse température, des phénomènes ferromagnétiques très marqués.

Je me limiterai, dans cette Note, à l'exposé des propriétés magnétiques des alliages riches en magnésium.

Ces derniers, jusqu'au titre en gadolinium de 65 %, suivent la loi de Weiss $\chi(T-\theta)=C$ (*voir* figure). Les moments atomiques théoriques ont été calculés par la formule de Langevin. La variation, dans cet intervalle de concentration, des moments atomiques moyens σ_m en fonction du titre atomique en gadolinium τ est linéaire ($\sigma_m=6,9\,\mu$ Weiss pour $\tau=22,3$). Entre 0 et 41,7 %



de gadolinium, les droites en $1/\chi$ et T sont concourantes à $-70°$ K, point de Curie paramagnétique θ_1 du premier composé $GdMg_9$ (41,7 % de gadolinium). Le point de Curie varie ensuite linéairement en fonction de la concentration et prend respectivement, pour les titres en gadolinium de 46,6 et 65 %, les valeurs $\theta_2=-61°$ K et $\theta_3=-31°$ K. Ceci montre l'existence de la combinaison $GdMg_9$. La composition de transition entre les alliages purement paramagnétiques et les alliages ferromagnétiques à basse température correspond sensiblement au composé $GdMg_3$ (68,2 % de gadolinium).

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur la variation journalière de la propagation des signaux et de la fréquence entre l'Amérique et l'Europe.* Note de Mme **Anna Stoyko** et M. **Nicolas Stoyko**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons étudié la propagation des ondes radioélectriques entre l'Amérique et l'Europe en utilisant la réception à Paris des signaux horaires d'Annapolis (NSS_5, 23,75 m) pendant la période 1944-1949 (6000 enregistrements). Nous avons trouvé qu'il existe une variation journalière dans la durée de propagation de ces ondes. Les signaux qui arrivent le matin et le soir sont reçus en avance par rapport à ceux du milieu de la journée.

L'enregistrement au Laboratoire National de Radioélectricité de la fréquence émise par la station américaine WWV a montré l'existence d'une variation journalière à la réception. La fréquence reçue dans la première partie de la journée (entre 5 h et 15 h T. U.) est plus grande que celle reçue le soir et durant la nuit.

Dans le tableau I nous donnons les écarts ($\Delta\tau_s$) des heures de réception des signaux de NSS_5 par rapport à leur moyenne journalière. Le signe + indique le retard à la réception. Dans le même tableau I nous donnons les écarts (Δf) de la fréquence reçue (WWV, 20 Mc) par rapport à la moyenne journalière : le signe + indique l'augmentation de la fréquence.

Tableau I.

T. U.	8 h.	10 h.	12 h.	14 h.	16 h.	18 h.	20 h.	22 h.	
$\Delta\tau_s$	−0,35	+0,13	+0,35	+0,38	+0,25	+0,04	−0,42	−0,36	$\times 10^{-3}$
Δf	+2,4	+3,5	+2,8	+1,0	−0,5	−1,6	−2,3	−2.4	$\times 10^{-8}$
$\Delta\tau_f$	+0,33	+0,10	−0,13	−0,23	−0,22	−0,11	+0,04	+0,21	$\times 10^{-3}$

Si l'on transforme les variations de fréquence en variation correspondante de la durée de propagation des ondes, en supposant constant le nombre de bonds entre l'Amérique et l'Europe, on trouve les valeurs $\Delta\tau_f$ (tableau I). Par conséquent, dans ce cas les signaux du matin et du soir devraient arriver en retard par rapport à ceux du milieu de la journée.

Nous avons donc une contradiction entre les résultats des observations directes des signaux horaires et ceux calculés en partant des résultats d'observation de fréquence.

L'hypothèse adoptée généralement pour expliquer la variation de la fréquence (effet Doppler) à la réception est la suivante : la hauteur de la couche F_1 qui coïncide pendant la nuit avec F_2, commence à décroître au lever du Soleil. Le chemin parcouru par les ondes commence à diminuer et l'effet Doppler nous donne l'augmentation de la fréquence à la réception.

Les observations d'angle d'arrivée des ondes avec l'horizon montrent que cet

angle a une valeur maximum au milieu de la journée. Si les ondes d'une fréquence donnée utilisent le même nombre de bonds pour arriver d'Amérique en Europe, l'angle d'arrivée doit diminuer avec la hauteur de F_1, c'est-à-dire qu'il doit être minimum au milieu de la journée. Par conséquent, pour supprimer la contradiction, il faut que le nombre de bonds augmente.

Si le nombre de bonds augmente, la durée de propagation des ondes croît et les signaux arrivent en retard au milieu de la journée, comme nous le montre l'expérience.

Au lever du Soleil la hauteur de F_1 commence à décroître, la fréquence reçue augmente pendant toute la période pendant laquelle le nombre de bonds reste constant. Au moment du changement brusque du nombre de bonds (passage de n à $n+1$ bonds), il y a une discontinuité : la fréquence ne peut être déterminée. Mais, un instant après, quand arrivent seulement les ondes de $n+1$ bonds, la détermination de la fréquence devient possible. La fréquence continue d'augmenter et même plus vite pour une même variation de la hauteur de F_1. L'angle d'arrivée des ondes augmente aussi.

Nous avons pu former le tableau II, dans lequel nous donnons la hauteur (h') moyenne annuelle de F_1 pour les différentes heures (T. U.) de la journée, le nombre de bonds (n), l'angle d'arrivée (i). Nous avons choisi le nombre de bonds qui correspond à une augmentation de l'angle d'arrivée avec la hauteur du Soleil. De plus, nous avons calculé les variations correspondantes de la durée de propagation des signaux ($\Delta\tau_s$) et de la fréquence (Δf) entre l'Amérique et l'Europe. La comparaison des tableaux I et II montre un bon accord entre les observations et le calcul.

Tableau II.

T. U..	8h.	10h.	12h.	14h.	16h.	18h.	20h.	22h.
h'....	252	229	217	216	220	226	238	263
n....	3	4	5	5	5	5	4	3
i.....	9°,0	12°,9	16°,4	16°,3	16°,6	17°,1	13°,5	9°,5
$\Delta\tau_s$...	−0,39	−0,14	+0,19	+0,18	+0,23	+0,31	−0,05	$-0,32.10^{-3}$
Δf...		+3,1	+2,2	+0,1	−0,7	−1,1	−1,7	$-2,1.10^{-8}$

La corrélation entre les valeurs observées et calculées est de 0,74 et 0,93 respectivement pour les signaux et la fréquence. Si l'on prend respectivement 4,5 et 6 bonds dans la propagation des ondes entre l'Amérique et l'Europe, on a une variation de la fréquence qui correspond aux ondes de 15 Mc.

Par conséquent, la variation du nombre des bonds dans la propagation des ondes entre l'Amérique et l'Europe en fonction de la hauteur du Soleil, permet d'expliquer la variation journalière constatée dans la réception des signaux, de la fréquence et de l'angle d'arrivée.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur le principe de Huyghens pour une onde électromagnétique*. Note (*) de M. **René de Possel** et Mme **Colette Pouget-Michel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Expression du principe de Huyghens au moyen de doublets électriques et magnétiques analogues à ceux de Larmor pour une solution quelconque des équations de Maxwell dans le vide. Introduction des *potentiels de Love*. Passage de l'expression obtenue aux formules classiques avec charges et courants.

1. La réduction à l'unité des différentes expressions proposées pour le principe de Huyghens dans le cas d'une onde électromagnétique a fait l'objet de plusieurs Notes récentes, particulièrement dans le cas du régime sinusoïdal, et dans le cas où les champs électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{H}$ sont perpendiculaires et situés dans le plan tangent à la surface considérée ([1]). L'énoncé général ci-dessous est équivalent aux formules de *Love* ([2]).

2. Soit $\mathcal{O}$ une onde $\vec{E}$, $\vec{H}$ sans singularité dans un domaine D, solution des équations de Maxwell. Nommons *potentiel* et *antipotentiel de Love* associés à $\mathcal{O}$ deux vecteurs $\vec{\Omega}$ et $\vec{\Theta}$ tels que

$$\vec{H} = \frac{\partial\vec{\Omega}}{\partial t}, \qquad \vec{E} = c \operatorname{rot}\vec{\Omega}, \qquad \operatorname{div}\vec{\Omega} = 0; \qquad \vec{E} = \frac{\partial\vec{\Theta}}{\partial t}, \qquad \vec{H} = -c \operatorname{rot}\vec{\Theta}, \qquad \operatorname{div}\vec{\Theta} = 0.$$

$\vec{\Omega}$ et $\vec{\Theta}$ sont définis à un terme additif près qui est le gradient d'un scalaire harmonique indépendant de t, et ne sont pas toujours uniformes dans D. Si $\vec{\Pi}$ et $\vec{\Lambda}$ sont des vecteurs de Hertz et de Fitzgerald associés à $\mathcal{O}$, on a

$$\vec{\Omega} = \frac{1}{c} \operatorname{rot}\vec{\Pi}, \qquad \vec{\Theta} = -\frac{1}{c} \operatorname{rot}\vec{\Lambda}.$$

3. Rappelons que l'onde rayonnée en M par un doublet électrique (resp. magnétique) de *moment* ou de puissance $\vec{f}(t)$ placé en O a pour vecteur de Hertz (resp. de Fitzgerald) $(1/r)\left[\vec{f}\right]$, où $r = \mathrm{OM}$ et où les crochets [ ] désignent les valeurs retardées obtenues en remplaçant t par $t-(r/c)$.

4. Soit V un volume et S la surface qui en constitue la frontière, supposés contenus dans D, $\vec{\varphi}$ une solution à divergence nulle de l'équation des ondes

(*) Séance du 7 mai 1951.

([1]) F. Croze et E. Durand, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 236; F. Croze et P. Boillet, *ibid.*, p. 305; F. Croze et G. Darmois, *ibid.*, p. 824.

([2]) *Philosophical Transactions*, A, 197, 1901, p. 1.

sans singularité dans D, n la normale extérieure en un point P de S, $r = PQ$. On a, pour Q intérieur à V,

$$4\pi\,\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{\varphi}(Q, t) = -\iint_S \left(\overrightarrow{\mathrm{rot}_Q}\,\frac{1}{r}\left[\vec{J}\right] + \overrightarrow{\mathrm{rot}_Q}\,\overrightarrow{\mathrm{rot}_Q}\,\frac{1}{r}\left[\vec{I}\right]\right) d\sigma, \tag{1}$$

où l'on a posé

$$\vec{I}(P, t) = \vec{n} \wedge \vec{\varphi}(P, t), \qquad \vec{J}(P, t) = \vec{n} \wedge \overrightarrow{\mathrm{rot}_P}\,\vec{\varphi}(P, t).$$

Si Q est extérieur à V, l'intégrale est nulle. Cette formule peut se démontrer par la méthode de Love ([2]) en appliquant une formule réciproque à la fonction $\vec{\varphi}$ et à une onde sphérique de centre Q, émise au cours d'un intervalle de temps très voisin de l'instant t.

5. La formule (1) appliquée à une onde $\mathcal{O}$ conduit immédiatement au résultat suivant : *répartissons sur* S *des doublets électriques* $\mathcal{D}_e$ *et magnétiques* $\mathcal{D}_m$ *avec des densités superficielles de moments respectives* $-(c/4\pi)\,\vec{n} \wedge \vec{\Omega}$ *et* $(c/4\pi)\,\vec{n} \wedge \vec{\Theta}$. *L'onde rayonnée par ces doublets est égale à* $\mathcal{O}$ *en tout point intérieur à* V *et nulle en tout point extérieur.*

6. De cet énoncé, on déduit aisément les formules qui font intervenir des charges et des courants répartis sur S, et qui ont été données par différents auteurs ([3]). En effet, les ondes élémentaires rayonnées par $\mathcal{D}_e$ et $\mathcal{D}_m$ admettent pour potentiels et antipotentiels de Lorentz

$$\vec{a}_e = -\frac{1}{4\pi r}\left[\vec{n} \wedge \vec{H}\right], \qquad v_e = \frac{c}{4\pi}\,\mathrm{div}_Q\,\frac{1}{r}\left[\vec{n} \wedge \vec{\Omega}\right],$$

$$\vec{b}_m = \frac{1}{4\pi r}\left[\vec{n} \wedge \vec{E}\right], \qquad s_m = -\frac{c}{4\pi}\,\mathrm{div}_Q\,\frac{1}{r}\left[\vec{n} \wedge \vec{\Theta}\right],$$

et ont pour expressions

$$\vec{e} = -\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{b}_m - \frac{1}{c}\,\frac{\partial \vec{a}_e}{\partial t} - \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,v_e, \qquad \vec{h} = \mathrm{rot}\,a_e - \frac{1}{c}\,\frac{\partial \vec{b}_m}{\partial t} - \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,s_m.$$

Dans les formules en question, les potentiels scalaires sont, au lieu de v_e et s_m,

$$w_e = -\frac{1}{4\pi r}\left[\vec{n}.\vec{E}\right], \qquad t_m = -\frac{1}{4\pi r}\left[\vec{n}.\vec{H}\right].$$

Pour ramener les deux formes l'une à l'autre, il suffit de remarquer que l'on a

$$v_e = w_e + \frac{c}{4\pi}\,\overrightarrow{\mathrm{rot}_P}\,\frac{1}{r}\left[\vec{\Omega}\right],$$

([3]) En particulier F. Kottler, *Proceedings of the London Mathematical Society*, 12, 1, 1903, p. 1 ; L. de Broglie, *Problèmes de propagation guidée des ondes électromagnétiques*, Paris, 1941, p. 91 ; Y. Rocard, *Revue Scientifique*, 82, 1944, p. 513.

et que, d'après le théorème de Green,

$$\iint_S \overrightarrow{\mathrm{rot}_P}\left[\overrightarrow{\Omega}\right] \frac{d\sigma}{r} = 0.$$

De même pour s_m et t_m.

SPECTROSCOPIE. — *Mesure de l'absorption infrarouge relative aux bandes fondamentale et première harmonique de quelques vibrateurs* C-H. Note (*) de M. **Gilbert Amat**, présentée par M. Jean Cabannes.

Afin de déterminer les moments de transition correspondants, nous avons mesuré les coefficients d'absorption du chloroforme, du pentachloréthane et de l'heptine pour la fondamentale et la première harmonique du vibrateur C-H.

La mesure des intensités des bandes d'absorption infrarouge pour la série des harmoniques d'un vibrateur permet de calculer les différents moments de transition correspondants. On peut en déduire la loi de variation du moment dipolaire de la liaison considérée en fonction de la distance des noyaux et préciser ainsi la structure électronique de cette liaison ([1]). A cette fin, la connaissance du moment de transition relatif à la bande fondamentale est, en dépit de quelques difficultés d'ordre théorique, particulièrement importante. Mais les déterminations expérimentales sont peu nombreuses sur les intensités de ces bandes fondamentales.

Nous avons mesuré, en utilisant un spectrographe Beckmann, les coefficients d'absorption infrarouge du chloroforme, du pentachloréthane et de l'heptine, en solution dans le tétrachlorure de carbone, pour la fondamentale et la première harmonique du vibrateur C-H. Les résultats de ces mesures sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Corps étudié.	Ordre de l'harmonique.	Longueur de la cuve (mm).	Largeur des fentes (mm).	K_1.	K_ν.	Masse moléculaire.	Densité.	K.
Chloroforme.....	1	1,	0,2	9,4	$2,1.10^2$	119,4	1,489	$1,7.10^4$
		0,4 A	0,22	2,8	–	–	–	–
		0,4 B	0,16	3,9	–	–	–	–
		0,4 C	0,12	3,3	–	–	–	–
	2	1	0,09	0,88	$2,0.10^2$	–	–	$1,6.10^3$
		0,4 B	0,09	0,41	–	–	–	–
		0,4 C	0,07	0,33	–	–	–	–
Pentachloréthane.	1	0,4 C	0,12	5,8	$3,3.10^2$	202,3	1,671	$4,0.10^4$
	2	0,4 C	0,07	0,24	$1,4.10^2$	–	–	$1,7.10^3$
Heptine.........	1	1	0,20	40	$9,2.10^2$	96,2	0,732	$1,2,10^5$
	2	1	0,10	0,34	7,8	–	–	$1,0.10^3$

(*) Séance du 7 mai 1951.

([1]) R. Mecke, *Zeit. f. Elektrochemie*, 54, 1950, p. 38.

Pour chaque corps, des courbes ont été tracées en portant en abscisses la concentration en volume c_ν du corps étudié dans le solvant, et en ordonnée le cologarithme décimal du rapport des intensités I_T et I_0, transmises respectivement par la solution et le solvant pur, pour l'absorption maxima. Conformément à la loi de Beer, les points figuratifs se placent sur des droites passant par l'origine, et de pentes K_1.

$$K_1 = \frac{\operatorname{colog}_{10} \frac{I_T}{I_0}}{c_\nu}.$$

En posant

$$I_T = I_0\, e^{-K_\nu c_\nu l},$$

on peut écrire

$$K_\nu = \frac{2,30\, K_1}{l}.$$

Pour le chloroforme, des mesures effectuées avec des cuves différentes (A, B, C) permettent d'apprécier l'erreur entraînée par l'incertitude sur l'épaisseur l de la cuve.

Si la concentration est exprimée en molécule-grammes par centimètre cube, le coefficient d'absorption K sera exprimé en $cm^2 : mol^{-1}$

$$K = K_\nu \frac{M}{d},$$

M désignant la masse moléculaire et d la densité à l'état liquide.

Le rapport des coefficients d'absorption correspondant aux maxima des bandes fondamentale et première harmonique est donc égal à 10 pour le chloroforme, à 23 pour le pentachloréthane et à 120 pour l'heptine.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Détermination de l'énergie $h\nu$ d'un rayonnement γ par absorption d'électrons photoélectriques.* Note (*) de MM. **Jacques Jacquesson** et **Armand Lataste**, présentée par M. Maurice de Broglie.

1. *Principe de la méthode.* — Les électrons photoélectriques émis par un radiateur quelconque bombardé par rayons γ ont une énergie donnée par l'équation d'Einstein :

$$h\nu = E_0 + W,$$

E_0 étant l'énergie de l'électron photoélectrique et W le travail d'extraction de l'électron de l'atome.

Les électrons, étant pratiquement monocinétiques, sont absorbés dans l'aluminium selon une loi pratiquement linéaire.

(*) Séance du 7 mai 1951.

L'appareil eomprend essentiellement : une source de rayons γ à étudier, un petit cylindre d'or servant de radiateur, un compteur microcloche et un cylindre de plomb pour arrêter le rayonnement direct.

La géométrie de l'appareil est étudiée de façon que :

1° l'action des électrons Compton soit négligeable par rapport à celle des électrons photoélectriques ;

2° que la distribution des photoélectrons soit acceptable pour des rayons γ de 0,2 à 1,2 MeV ;

3° que la pénétration des électrons photoélectriques dans le compteur se fasse d'une façon aussi proche que possible de l'axe du compteur.

L'absorption des électrons photoélectriques est étudiée en interposant devant la fenêtre du compteur des écrans d'épaisseur variable. On trace les courbes nombre de coups-minute en fonction de l'épaisseur d'absorbant avec et sans radiateur. La différence est imputable aux électrons photoélectriques et aux rayons γ diffusés par le radiateur. Ces derniers agissent sur le compteur d'une manière sensiblement constante pour les épaisseurs d'écrans utilisées.

Les électrons, étant monocinétiques, sont absorbés dans l'aluminium selon une loi presque linéaire, ce qui permet de déterminer un parcours extrapolé dans le cas d'une raie γ prépondérante ou de mettre en évidence plusieurs raies γ par les points anguleux de la courbe d'absorption.

La méthode est analogue à celle utilisée par les auteurs pour l'effet Compton ([1]).

2. *Distribution angulaire des photoélectrons.* — Cette distribution est obtenue en partant de la setion efficace différentielle photoélectrique qui est proportionnelle à

$$d\Phi \sim \frac{Z^5}{(137)^4}\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{7}{2}} \frac{\sin^2\theta}{(1-\beta\cos\theta)^4}\, d\Omega;$$

Z représentant le nombre atomique du radiateur;
α l'énergie du rayon γ en unité mc^2;
θ l'angle que fait le photo électron avec le rayon γ incident;
β la vitesse de l'électron.

La position de la source de rayons γ est invariable par rapport au radiateur; elle est telle que le radiateur affecte la forme d'un grand cercle d'une sphère ayant la source comme un de ses pôles.

On calcule la valeur de l'angle solide $d\Omega$ pour diverses valeurs de α.

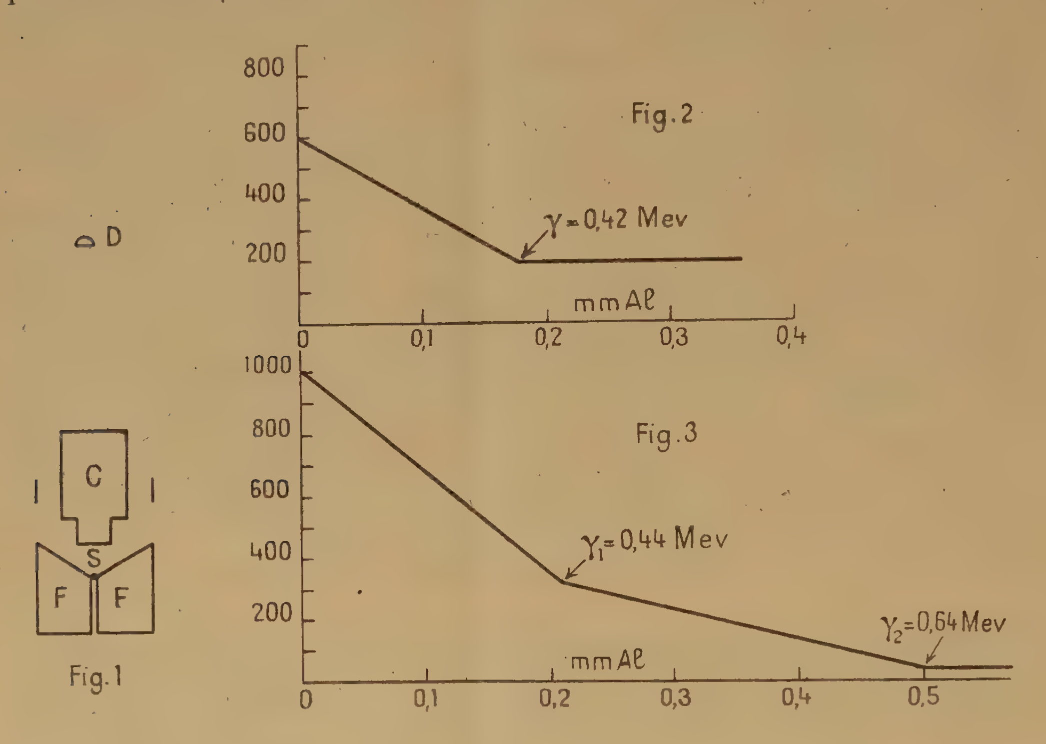
L'angle θ le plus favorable sera 65°.

3. *Schéma de l'appareil.* — Le schéma de montage est représenté par la figure 1 :

([1]) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 38.

D, compteur microcloche diaphragmé à 1 cm;
C, cylindre de plomb protégeant D du rayonnement direct;
F sert à canaliser les rayons.

Un chapeau d'aluminium de 3 à 5 mm d'épaisseur est placé sur la source pour arrêter les β directs.



4. *Résultats obtenus.* — La courbe 2 a été obtenue avec une source de Au^{198} et donne un point anguleux pour $h\nu + 0{,}42$ MeV, en bon accord avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs.

La courbe 3 représente les deux énergies trouvées avec le W^{187}.

La précision de la méthode est supérieure à 10 % pour des énergies supérieures à 0,35 MeV. A partir de 1,2 MeV la section efficace photoélectrique est trop petite pour que l'on obtienne des points anguleux nets.

Cette méthode est complémentaire de celle indiquée dans une Note précédente [1].

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la réaction des neutrons thermiques sur le bore.* Note de MM. **Pierre Cüer** et **Jean-Pierre Longchamp**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les résultats des études effectuées jusqu'ici sur la réaction bien connue B^{10} (n, α)[*] Li^7 ne nous semblant pas tous cohérents, nous avons essayé de pré-

ciser le problème à l'aide de la méthode photographique (émulsion Ilford $E_1 + B$), en utilisant les améliorations récentes que nous avons mises au point dans notre Laboratoire, pour les mesures aux faibles énergies (¹). Les parcours des deux α nous fournissent les points les plus bas de la courbe expérimentale parcours-énergie et ceux des Li^7 permettent de tirer des conclusions intéressantes sur les relations parcours-énergie de ce fragment et de Li_3^8 dans l'émulsion, de plus en plus demandées en physique des grandes énergies. Pour la première fois, la méthode photographique a été utilisée pour déterminer la probabilité de l'état excité du Li^7 dans cette réaction.

Nous avons choisi de discriminer α et Li^7 par la méthode très maniable d'un sous-développement homogène (4 minutes). Le problème, ici, étant plus délicat que celui de la distinction α-triton, nous avons soigneusement étudié les lois des agglomérations granulaires accidentelles sur les α du Po, traitées dans des conditions analogues. Les agrégats aux fins des traces sont relativement fréquents, même pour des petits protons, et peuvent provoquer, sans précautions appropriées, de nombreuses confusions dans la réaction étudiée et dans $N^{14}(n, p)C^{14}$, où le C^{14}, indiscernable dans l'état actuel de la méthode photographique, peut être ainsi surestimé. Les deux histogrammes des longueurs totales $\alpha + Li^7$ et $\alpha =^{(\star)} Li^7$ montrent des répartitions strictement gaussiennes de $\sigma \simeq 0,2\ \mu$. Dans la mesure des α, en raison de la diminution substantielle de la variance, c'est la première fois, à notre connaissance, que les deux parcours sont reportés complètement séparés. Les parcours du lithium sont obtenus par la différence des distributions gaussiennes. La profondeur du champ apporte une erreur négligeable ($G = 2500$). A notre précision, il est nécessaire de tenir compte : 1° de l'effet raccourcissant du sous-développement trouvé égal à 0,57 % par de nombreuses mesures sur d'autres traces analogues, bien connues; 2° du chargement de l'émulsion en borate qui apporte une diminution du pouvoir d'arrêt de 1,67 % dans notre série d'émulsions. Pour extrapoler notre résultat à d'autres genres d'émulsions couramment utilisées et d'autres conditions de mesures, il a été trouvé que l'influence de la variation de dimensions des grains révélés de E_1 à C_2 et celle d'une dessiccation complète après fixage était inférieure à 0,5 % (²). La valeur adoptée pour $Q = 2,794$ est celle de Chao, Lauritsen, Tollestrup (³); les parcours dans l'air sont ceux de la courbe admise par Bethe, de Jesse et

---

(¹) P. Cüer, J.-P. Lonchamp, J. Combe et S. Gorodetzky, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1764.

(²) M. Braun, dans notre laboratoire, a montré qu'à toutes autres conditions égales à la pression atmosphérique, le pouvoir d'arrêt des émulsions E1 était $0,4 \pm 0,1$ % plus faible que celui des C2. Celui des D1 est environ $2,4 \pm 0,2$ % plus élevé que celui des E1, ce qui augmente les valeurs des parcours trouvés dans (1).

(³) *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 586.

Sadauskis (4). Les parcours du Li dans l'air proviennent d'un travail à publier prochainement.

TABLEAU A.

Particules.	Énergie (MeV).	Parcours air (cm).	Parcours émulsion (μ).	Pouvoir d'arrêt moyen.
α	$1,47_4$	0,725	$4,98_5 \pm 0,07$	1460 ± 50
	$1,77_9$	0,883	$5,83_5 \pm 0,09$	1510 ± 50
Li_7	0,842	$0,27_7$	$2,04 \pm 0,09$	1360 ± 70
	1,015	0,31	$2,15 \pm 0,1$	1440 ± 80

On remarque une diminution très rapide du pouvoir d'arrêt au-dessous de 2 MeV, qui indique un bon accord avec les valeurs théoriques proposées par l'un des auteurs (5) au début de l'apparition des émulsions concentrées. Ces valeurs étaient parfois considérées comme faibles aux basses énergies, en raison, semble-t-il, de l'utilisation de la courbe Livingston-Bethe dans l'air, reconnue actuellement erronée dans ce domaine. Grâce aux points expérimentaux que nous avons pu établir à 2, 1,8 et 1,5 MeV, la courbe parcours-énergie des α dans les émulsions concentrées est maintenant connue aux faibles énergies avec une précision satisfaisante.

Nous avons également utilisé les grandes possibilités statistiques de la méthode dans la détermination du pourcentage de formation de Li^7 excité. On a mesuré 30 531 traces bien horizontales. Après correction d'angle solide pour la faible différence de parcours et en tenant compte des traces de longueur accidentellement plus faible, on trouve

$$\frac{\sigma_{Li^7}}{\sigma_{*Li^7}} = 4,2_7 \pm 0,15\ \%,$$

valeur nettement inférieure à celle trouvée dans un travail publié à la fin de cette étude (6) : 5,8 ± 0,1 %, utilisant une chambre à BF_3.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Études de couches minces adsorbées au moyen d'éléments traceurs radioactifs.* Note de MM. **René Bernard**, **François Davoine** et **Jean Hirtz**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans plusieurs publications antérieures (1), (2), (3), nous avons exposé nos travaux sur la mesure des énergies d'adhésion solide/liquide et mis en évidence

(4) *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 1.
(5) P. Cüer, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1121.
(6) G. C. Hanna, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 530.

(1) R. Bernard et J. Hirtz, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1859.
(2) R. Bernard et J. Hirtz, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 95.
(3) J. Hirtz et R. Bernard, *J. Chim. Phys.*, 47, 1951, p. 48.

les raisons pour lesquelles la méthode de la goutte conduit à des résultats erronés.

Nous avons attribué ces anomalies à l'existence d'un film adsorbé à la surface du solide. Ce film abaisserait l'énergie d'adhésion solide/liquide et son évolution avec le temps expliquerait les variations observées de l'angle de raccordement entre la goutte et le plan.

Des expériences réalisées avec des rosées ([3]) ont confirmé l'existence du film adsorbé, sans que nous ayons pu jusqu'ici le mettre en évidence directement ou en apprécier l'épaisseur.

Le liquide utilisé dans nos premières expériences était le phosphate de tricrésyle dont un constituant, le phosphore, se transforme facilement sous l'action des neutrons lents en $^{32}_{15}P$ radioactif, de période 14,5 jours et se désintégrant avec émission de particules β(1,7 MeV).

Nous avons donc repris nos essais de saturation avec cet élément marqué. Des disques de verre de 4,5 cm² de surface sont maintenus dans une enceinte préalablement évacuée au contact de la vapeur de phosphate de tricrésyle irradié, tantôt pendant plusieurs jours à 20° C sous 10^{-5} mm Hg, tantôt pendant une heure seulement, mais à 220° C sous 1 mm Hg.

La radioactivité des plaques ainsi traitées est mesurée au compteur. Leur activité moyenne en coups par minute est la suivante :

	Durée du contact avec la vapeur de phosphate de tricrésyle.	Activité (coups : mn).
A 20°C	1/2 journée	Pas mesurable
	3 jours	2 à 2,3
	6 »	2,5 à 2,7
A 220°C	0,5 h	13,2±1
	1 h	13,2±1
	1,5 h	14 ±1

L'obtention des couches saturées à chaud demande beaucoup de soin, car un faible écart de température entre le disque et la vapeur suffit à provoquer la formation d'un film condensé. On s'assure que cet inconvénient a été évité par un contrôle microscopique (le film adsorbé est invisible).

Sur des disques identiques sont ensuite déposées des solutions de phosphate dilué dans l'acétone, de telle façon que les masses déposées s'échelonnent entre 4 et 400.10^{-4} mg, correspondant à des épaisseurs de 10 à 1000 Å.

L'activité de ces plaques est à nouveau mesurée; elle croît linéairement avec l'épaisseur de la couche déposée :

Épaisseur (Å) (à 10 % près)	9	45	99	197	304	395	471	608	719	791	988
Activité (coups : mn)	2,8	8,0	20,3	29,8	44,5	66,5	85,1	114	143	146,5	173

De ces résultats on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les mesures de radioactivité confirment la présence des couches adsorbées dont nous avions admis l'existence.

2° Les couches formées à température ambiante atteignent assez rapidement une dizaine d'angströms (ordre de grandeur de la couche monomoléculaire) et continuent à croître plus lentement pendant plusieurs semaines.

3° Les couches saturées à 220° C se forment très rapidement et atteignent tout de suite une épaisseur d'équilibre voisine de 50 Å. On comprend dès lors la raison pour laquelle une goutte de phosphate déposée sur celle-ci prend instantanément sa forme stable définitive.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des solutions de sulfate cuivrique.* Note (*) de M. **Henri Guiter**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente ([1]) l'auteur avait étudié les variations du P_H, dans les solutions de sulfate cuivrique progressivement diluées. Le report graphique du P_H, en fonction du P_{Cu}(colog | Cu/2 |), se traduisait par une série de segments de droite, de pentes différentes.

On s'est proposé de rechercher si d'autres méthodes physiques feraient apparaître, elles aussi, des discontinuités, en fonction de la dilution, dans l'allure d'un phénomène donné.

Deux méthodes différentes sont basées sur l'étude de la tension superficielle au contact mercure-solution, et emploient l'électrode à goutte de mercure. L'une d'elles consiste à compter le nombre de gouttes de mercure correspondant à un volume de mercure constant; ce nombre est inversement proportionnel à la tension superficielle. L'autre mesure les quantités d'électricité transportées par chaque goutte. Ces recherches ont fait l'objet du Diplôme d'Études Supérieures de M. Filhol (Montpellier, 1950). Dans un cas comme dans l'autre, quand on reporte graphiquement les tensions superficielles ou les quantités d'électricité en fonction de P_{Cu}, on constate que les points obtenus s'alignent sur des segments de droites séparés par des discontinuités.

Enfin, une quatrième méthode consiste à mesurer la conductivité équivalente en fonction de la dilution. Des résultats légèrement divergents figurent sur les traités (Muller, Hollard) et *Tables de Constantes*. L'auteur a refait ces mesures, et ses résultats coïncident avec ceux des *Tables de Constantes physiques*, différant un peu de ceux présentés par Muller et Hollard.

Ces données, reportées sur un graphique en fonction du p_{Cu}, offrent encore des alignements de points sur trois segments de droite :

(*) Séance du 7 mai 1951.

([1]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 569.

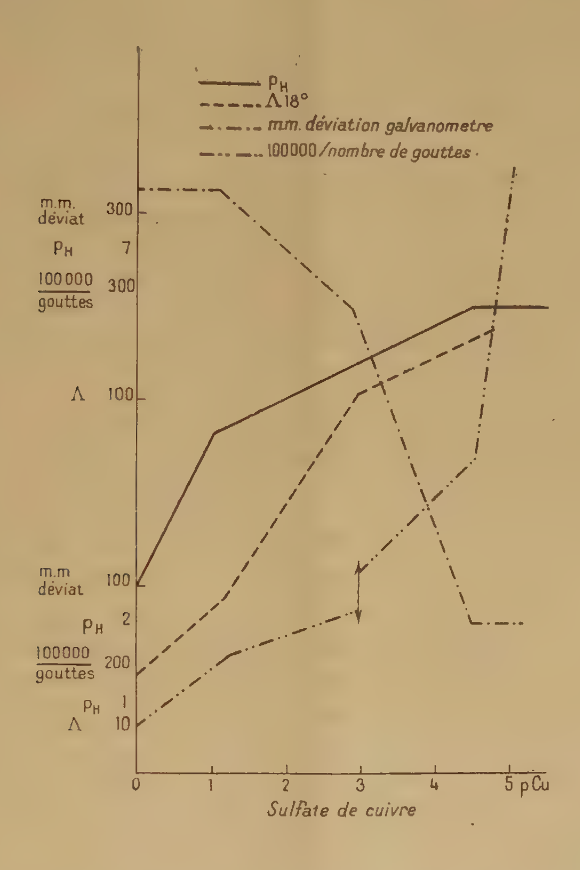
1° de $p_{Cu} = 0$, $\Lambda = 25,5$ à $p_{Cu} = 1,1$, $\Lambda = 45$;

2° de $p_{Cu} = 1,1$, $\Lambda = 45$ à $p_{Cu} = 2,95$, $\Lambda = 100$;

3° de $p_{Cu} = 2,95$, $\Lambda = 100$ à $p_{Cu} = 4,75$, $\Lambda = 118$.

Il est remarquable que les discontinuités ainsi mises en évidence, se retrouvent au moyen des diverses méthodes.

Un premier point anguleux au voisinage de $p_{Cu} = 1,1$ apparaît sur les quatre courbes représentatives.



Une discontinuité de la tension superficielle, au voisinage de $p_{Cu} = 2,95$, correspond à des points anguleux sur les courbes des quantités d'électricité et des conductivités, sans se traduire par une anomalie de la courbe potentiométrique.

Enfin, un point anguleux au voisinage de $p_{Cu} = 4,5$ se retrouve sur les trois courbes représentatives du p_H, de la tension superficielle et des quantités d'électricité.

La convergence de ces résultats confirme les modifications profondes intervenant dans la nature des produits d'ionisation et d'hydrolyse salines, lorsque la dilution de la solution saline varie; une interprétation de ces

modifications avait été présentée à l'occasion de l'étude potentiométrique de l'hydrolyse du sulfate cuivrique.

De tels recoupements ne constituent pas une coïncidence accidentelle, particulière au sulfate cuivrique; nous les avons constatés dans l'étude de plusieurs autres sels.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des oxydes provenant de la décomposition des oxalates mixtes de fer et de cobalt.* Note de MM. **Jacques Robin** et **Jacques Bénard**, transmise par M. Paul Pascal.

L'oxalate ferreux et l'oxalate de cobalt dihydratés possèdent des structures cristallines identiques.

Lorsqu'on soumet l'oxalate de cobalt à une élévation de température progressive de 100° par heure au moyen de la thermobalance de Chévenard, on observe (*fig.* 1) :

1° à partir de 145° la perte de poids correspondant à la déshydratation;

2° à partir de 260° la décomposition presque instantanée de l'oxalate anhydre avec départ de $CO + CO_2$.

Lorsqu'on a opéré à l'air, on obtient finalement vers 300° l'oxyde Co_3O_4 qui possède la structure cubique des spinelles ($a = 8{,}09$ Å).

Dans le cas de l'oxalate de fer, la déshydratation qui s'amorce à 150°, est suivie presque immédiatement de la décomposition qui se trouve achevée vers 220°. Le produit obtenu à l'air est l'oxyde $Fe_2O_3\ \gamma$ qui possède également la structure spinelle ($a = 8{,}32$ Å).

Lorsqu'on verse une solution bouillante d'oxalate d'ammonium dans une solution contenant à la fois un sel de fer bivalent et un sel de cobalt, on obtient un précipité d'oxalate mixte, constitué par une phase unique dont la structure cristalline est identique à celle des oxalates simples et dans laquelle le rapport des ions Fe^{2+} et Co^{2+} est le même que dans la solution. Soumis à l'élévation de température dans les mêmes conditions, ce composé présente une courbe intermédiaire entre celles des oxalates simples, la température de début de décomposition étant fonction du rapport Fe/Co. On a reproduit en pointillé sur la figure 1 la courbe correspondant à l'oxalate mixte 50/50.

Lorsqu'on examine aux rayons X, avec un rayonnement rendu strictement chromatique par réflexion de $K\alpha$ du cobalt sur un cristal de quartz courbé, l'oxyde obtenu dans ces conditions, on constate que celui-ci est constitué par une phase unique quelle que soit la composition de l'oxalate initial (80/20; 50/50; 20/80). Cette phase possède la structure cristalline d'un spinelle et son paramètre cristallin varie d'une facon régulière en fonction de la composition depuis celui de $Fe_2O_3\gamma$ jusqu'à celui de Co_3O_4 (*fig.* 2).

L'existence d'une solution solide ininterrompue entre $Fe_2O_3\gamma$ et Co_3O_4

peut s'interpréter, du point de vue ionique, de la façon suivante. Nous admettrons avec Verwey et de Boer[1] que contrairement à l'oxyde Fe_3O_4 dans lequel chaque molécule comporte $2Fe^{3+}$ et $1Fe^{2+}$, chaque molécule d'oxyde Co_3O_4

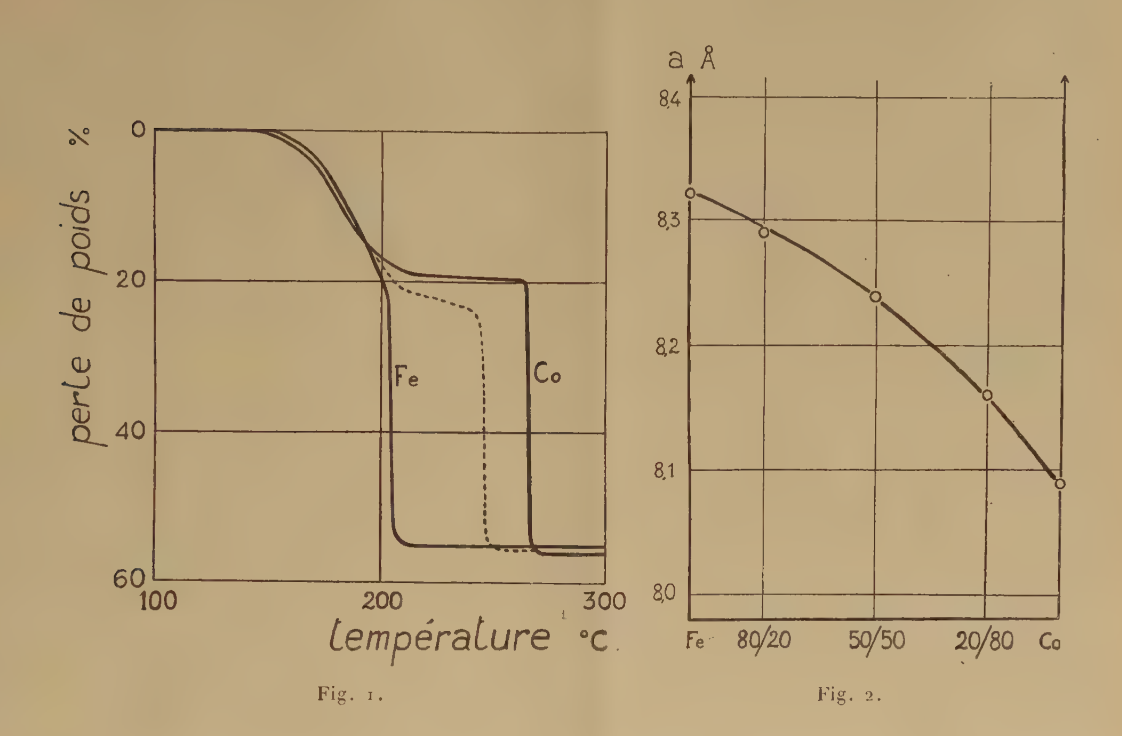


Fig. 1. Fig. 2.

renferme $1Co^{4+}$ et $2Co^{2+}$. Lorsqu'on remplace dans le réseau cubique de $Fe_2O_3\gamma$ un certain nombre d'ions Fe^{3+} par des ions cobalt, l'échange a lieu conformément à l'équilibre ionique

$$8Fe^{3+} \rightleftharpoons 6Co^{2+} + 3Co^{4+}.$$

Cet équilibre maintient pour toutes les compositions le rapport $Co^{2+}/Co^{4+} = 2$ qui est celui de ces cations dans Co_3O_4. On notera que le passage de $Fe_2O_3\gamma$ à Co_3O_4 s'accompagne d'un accroissement du nombre global des cations par rapport à celui des anions, sans modification apparente du réseau cristallin. Ce fait est conforme à la conception d'une structure de $Fe_2O_3\gamma$ déduite de celle d'un spinelle à réseau complet par soustraction d'un certain nombre de cations[2].

---

(1) *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 55, 1936, p. 531.

(2) G. Haag, *Z. Physik. Chem.*, B 29, 1935, p. 95.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure cristalline des ferrites de lanthane et de praséodyme.* Note de M. **Georges Guiot-Guillain**, présentée par M. Louis Hackspill.

Résultats de l'étude aux rayons X des ferrites de lanthane et de praséodyme, constituant un premier groupe dans la série ferromagnétique des ferrites de terres rares.

Dans une précédente Note [1] nous avons indiqué la préparation d'un certain nombre de ferrites de formule générale $Fe_2O_3.M_2O_3$, où M est un élément des terres rares, et mis en évidence leurs propriétés ferromagnétiques. Il était intéressant de déterminer la structure cristalline de ces nouveaux composés.

L'analyse aux rayons X (méthode des poudres) effectuée sur les ferrites de lanthane, de praséodyme, de néodyme, de samarium, d'erbium et d'yttrium, ainsi que sur d'autres, actuellement à l'étude (ferrites de gadolinium, de dysprosium et d'ytterbium), nous a conduit à classer les produits étudiés en trois groupes, chacun correspondant à un type de diagramme bien déterminé.

Le premier groupe est formé des ferrites de lanthane et de praséodyme dont la structure cristalline apparaît comme la plus simple. Nous indiquons dans le tableau ci-après le résultat du dépouillement des clichés obtenus avec ces produits (rayonnement utilisé : Fe Kα).

	$Fe_2O_3.La_2O_3$ Équidistances		$Fe_2O_3.Pr_2O_3$ Équidistances		
Intensités.	observées.	calculées.	observées.	calculées.	*hkl.*
Faible	3,898	3,899	3,867	3,867	100
Très forte	2,748	2,756	2,746	2,734	110
Faible	2,251	2,249	2,238	2,231	111
Forte	1,942	1,949	1,940	1,934	200
Faible	1,746	1,743	1,744	1,729	210
Très forte	1,591	1,591	1,578	1,578	211
Moyenne	1,379	1,379	1,369	1,369	220
Forte	1,234	1,232	1,227	1,222	310
Faible	1,129	1,123	1,118	1,114	222
Très forte	1,046	1,041	1,038	1,032	321

Les équidistances sont celles d'un réseau de cubes simples de paramètre égal à 3,899 Å pour $Fe_2O_3.La_2O_3$ et à 3,867 Å pour $Fe_2O_3.Pr_2O_3$.

D'autre part, la mesure de densité, effectuée sur le ferrite de praséodyme, nous a donné des valeurs comprises entre 6,3 et 6,8; il en résulte qu'une maille

---

[1] H. Forestier et G. Guiot-Guillain, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1844.

doit contenir $1/2(Fe_2O_3 . Pr_2O_3)$, c'est-à-dire 1 mol $FePrO_3$; la densité théorique correspondante est 6,98.

Les résultats ci-dessus conduisent à envisager pour les ferrites de lanthane et de praséodyme la structure cubique du type perovskite : l'ion Fe^{+++} occupe le centre du cube, les ions La^{+++} ou Pr^{+++} étant situés aux sommets et les ions O^{--} aux centres des faces.

On sait que la structure perovskite a été établie pour d'autres composés de même formule, tels que $AlLaO_3$ et $GaLaO_3$ [2]; nous pouvons ajouter aux divers exemples de composés cristallisant avec cette structure, le chromite de praséodyme $CrPrO_3$ que nous avons préparé et dont le diagramme de poudre est le même que celui du ferrite. Nos résultats paraissent concorder aussi avec ceux indiqués par G. H. Jonker et J. H. van Santen dans un travail récent [3].

Rappelons que les ferrites de lanthane et de praséodyme étaient les seuls à présenter, de manière très marquée, le phénomène d'aimantation thermo-rémanente.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Combinaisons d'addition entre l'amidon et la soude*. Note (*) de Mme **Olga Yovanovitch**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'amidon de maïs forme avec la soude trois combinaisons moléculaires d'addition ayant pour formules :

$$(2C_6H_{10}O_5 . HONa)_n, \quad (C_6H_{10}O_5 . HONa)_n, \quad (C_6H_{10}O_5 . 2HONa)_n.$$

Parmi les combinaisons moléculaires d'addition des composés macromoléculaires, les alcali-celluloses ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux. En appliquant une variante de la méthode des restes [1] à l'étude du système cellulose-soude-eau, G. Champetier [2] a mis en évidence quatre produits d'addition de formules respectives

$$(2C_6H_{10}O_5 . HONa)_n, \quad (3C_6H_{10}O_5 . 2HONa)_n, \quad (4C_6H_{10}O_5 . 3HONa)_n, \quad (C_6H_{10}O_5 . HONa)_n.$$

Il était intéressant de rechercher par la même méthode si l'amidon, polyholoside formé, comme la cellulose, par l'union de motifs glucose, donne des produits d'addition analogues avec la soude.

5 g d'amidon de maïs, préalablement lavés à l'eau distillée, puis à l'alcool

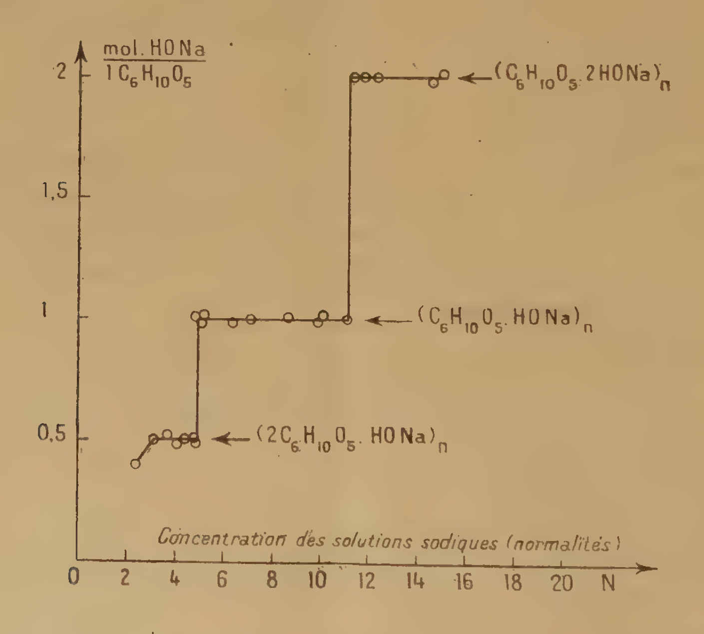
(2) *Strukturbericht*, 1, 1931, p. 334.
(3) *Physica*, 16, 1950, p. 337-349.

(*) Séance du 7 mai 1951.
(1) Schreinemakers, *Z. Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 81.
(2) *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5; G. Champetier et J. Neel, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 930.

et séchés à 105° ont été mis en contact, à 18-20°, avec 100 cm³ d'une solution de soude de concentration déterminée. Lorsque l'équilibre est atteint, le gel formé est essoré progressivement à la centrifugeuse en prélevant des prises d'essais de moins en moins imprégnées d'eaux-mères. Dans chacun de ces prélèvements, la soude est dosée par l'acide chlorhydrique normal; l'amidon est ensuite précipité et lavé à l'alcool éthylique absolu, séché à 105° et pesé. L'eau est déterminée par différence entre le poids de la prise d'essai et la somme des poids d'amidon et de soude. En rapportant les quantités de soude et d'eau contenues dans les divers prélèvements à un même poids d'amidon, la variation de l'une en fonction de l'autre est représentée par une droite. Les expériences répétées pour diverses concentrations de la solution de soude initiale permettent de tracer un ensemble de droites qui forment trois faisceaux convergents dont les points de concours correspondent à trois combinaisons d'addition de la soude et de l'amidon, exemptes d'eau, comme dans le cas de la cellulose, et ayant pour formules respectives :

$$(2C_6H_{10}O_5.HONa)_n, \quad (C_6H_{10}O_5.HONa)_n, \quad (C_6H_{10}O_5.2HONa)_n.$$

Sur le diagramme représentant la variation de la quantité de soude fixée, en fonction de la concentration des solutions sodiques, ces trois combinaisons d'addition se traduisent par des paliers de fixation constante de l'alcali



raccordés par des lignes verticales (*fig.*). Le passage d'un alcali-amidon au suivant s'effectue donc de façon discontinue et non pas progressivement par une fixation de soude topochimique et statistiquement croissante comme cela a lieu pour la cellulose. Ce n'est que pour les faibles concentrations (inférieures

à 3N) que la fixation de la soude par l'amidon a le même caractère topochimique que pour la cellulose, mais il n'a pas été possible d'étudier la réaction pour les concentrations de soude inférieures à 2,5 N par suite de l'altération de l'amidon et de sa dispersion sous forme colloïdale dans la solution de soude.

Il est remarquable que l'on trouve pour l'amidon et pour la cellulose, deux composés d'addition avec la soude de mêmes formules, ce qui confirme les résultats obtenus pour la cellulose.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Application de la théorie de l'interaction ionique à l'établissement du diagramme quaternaire* $ClNa—ClK—ClO_4K—ClO_4Na—H_2O$ à 25°. Note de M. **Paul Hagenmuller**, transmise par M. Paul Pascal.

La réaction de double décomposition $ClNa + ClO_4K \rightleftharpoons ClK + ClO_4Na$ dans l'eau à 25° est étudiée par deux voies totalement indépendantes : *a*. analyse chimique des solutions saturées et phases solides; *b*. utilisation de relations entre coefficients d'activité et molalités déduites des systèmes ternaires correspondants. Les deux méthodes concordent pour l'ensemble du diagramme.

Le diagramme d'équilibre utilise la représentation de Le Chatelier. Il comporte quatre nappes de solubilité pour les phases solides respectives : ClO_4K, ClK, ClNa et ClO_4Na, H_2O. La première est de beaucoup la plus étendue, la dernière la plus réduite. Le couple $ClNa—ClO_4K$ est stable. Les points de trois sels ont pour coordonnées :

ClO^{4-} ion-g.	Na^+ ion-g.	H_2O 10^3 g.	Phases solides.
0,0003	0,705	0,1365	$ClK—ClO_4K—ClNa$
0,965	0,997	0,058	$ClO_4K—ClNa—ClO_4Na, H_2O$

L'établissement du diagramme repose sur la remarque que l'activité d'un sel S est constante en solution saturée. Si cette valeur est connue, ainsi que la loi de variation du coefficient d'activité de S, on peut évaluer la molalité de ce sel en fonction des concentrations des co-solutés. Lorsque S est un électrolyte fort, son coefficient f_S s'exprime à l'aide des relations suivantes :

1° $$\log\frac{f_{S(0)}}{f_{R(0)}} = A\mu_T + A' + A''\mu_T^2, \qquad \text{où} \quad A, A', A'' \neq f(\mu_T),$$

$f_{S(0)}$ et $f_{R(0)}$ sont les coefficients d'activité de S et d'un électrolyte de référence R, à la même force ionique μ_T et en l'absence de tout co-soluté [1]. Les termes A' et $A''\mu_T^2$ sont négligeables aux molalités moyennes. L'électrolyte R choisi est

(1) G. Åkerlöf, H. C. Thomas et J. W. Teare, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 593; 59, 1937, p. 1855.

l'acide chlorhydrique, pour lequel $\log f_{HCl(0)}$ est connu dans un très large domaine de concentrations.

2° $\log f_S = \log f_{S(0)} + B^S_C \mu_C$ pour une solution contenant un mélange d'électrolytes S et C à force ionique totale $\mu_T = \mu_S + \mu_C$ constante ([2]) ([3]). B^S_C est fonction linéaire de μ_C mais le terme en μ_C y est négligeable quand la concentration du co-soluté varie peu. Si S coexiste avec plusieurs électrolytes, les expressions $B^S_C\ \mu_C$ sont additives.

Les valeurs utiles de $\log f_{S(0)}/f_{HCl(0)}$ et de B^S_C relatives aux quatre sels envisagés sont calculées à partir des différents systèmes ternaires, soit graphiquement, soit par le procédé des moindres carrés. L'activité a_S à saturation résulte de l'extrapolation de mesures antérieures.

S.	$\log \frac{f_{S(0)}}{f_{HCl(0)}}$.	$B^S_{ClO_4K}$.	B^S_{ClK}.	B^S_{ClNa}.	$B^S_{ClO_4Na}$.	$\log a_S$.
ClO_4K....	$-0,05-0,13\,m_T-0,0005\,m_T^2$	–	$\{0,0034\,m_C\ -0,060\}$	$\{0,0034\,m_C\ +0,0022\}$	$\{0,0036\,m_C\ -0,075\}$	$-1,014$
ClK.......	$-0,005-0,12\,m_T$	–	–	0,0095	–	0,448
ClNa......	$-0,004-0,0865\,m_T$	$-0,07$	$-0,027$	–	$\{0,001\,m_C\ -0,017\}$	0,777
ClO^4Na....	–	0,075	–	0,060	–	0,08

m_T est la solubilité totale, m_C celle du co-soluté.

La ligne de double saturation $ClK - ClO_4K$, par exemple, est définie par le système des deux équations :

$$\left\{\begin{array}{l}\log f_{HCl(0)} + 0,0034(m^2_{ClK} + m^2_{ClNa}) - 0,06\, m_{ClK} \\ \quad +0,0022\, m_{ClNa} - 0,13\, m_T - 0,0005\, m_T^2 + 0,964 + \frac{1}{2}[\log(m_{ClK} + m_{ClO_4K}) + \log m_{ClO_4K}] = 0, \\ \log f_{HCl(0)} - 0,0095\, m_{ClNa} - 0,12\, m_T \\ \quad +0,443 + \frac{1}{2}[\log(m_{ClK} + m_{ClNa}) + \log(m_{ClK} + m_{ClO_4K})] = 0.\end{array}\right.$$

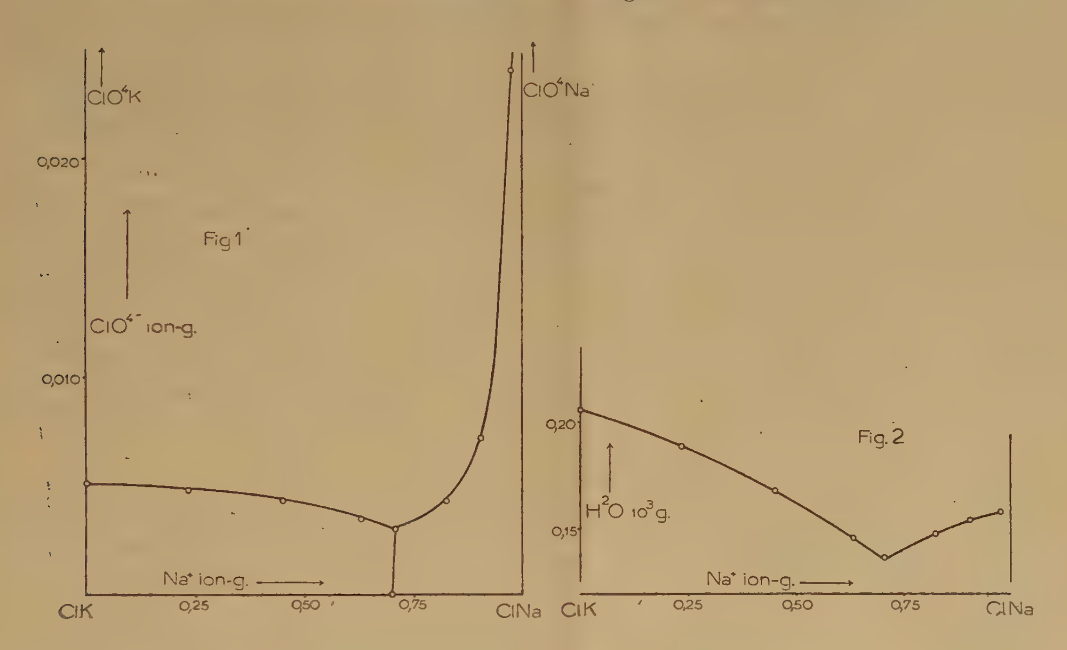
La méthode des approximations successives détermine d'une manière univoque les molalités des solutions bi-saturées du triangle figurant les mélanges $ClK - ClO_4K - ClNa - H_2O$. Les trois branches sont concourantes. Pour la portion de la ligne $ClO_4K - ClNa$ extérieure à ce triangle, l'équilibre donne par contre deux valeurs respectives de m_{ClO_4Na} et de m_{ClNa} si $m_{ClO_4K} < 0,048$.

Les systèmes d'équations relatifs aux lignes de double saturation de ClO_4Na, H_2O avec ClNa ou ClO_4K font intervenir l'activité de l'eau. Il est nécessaire d'utiliser les formes différentielles et d'éliminer le terme da_{H_2O}/a_{H_2O} à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem. Les branches sont construites de proche en proche par assimilation des différentielles à des accroissements finis.

([2]) H. S. Harned, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1865.
([3]) E. Güntelberg, *Studien over Elektrolyt-Aktiviteter*, København.

Nous avons déterminé par ailleurs le diagramme par des mesures de solubilité. Le dosage du potassium en présence d'un gros excès de perchlorate de sodium est effectué après extraction de ce dernier à l'alcool méthylique.

Les résultats s'accordent avec les précédents d'une manière très satisfaisante, comme le montrent les figures 1 et 2 relatives aux lignes d'équilibre qui déterminent le point de trois sels ClK — ClO_4K — ClNa; les points représentent les mesures de solubilité et les lignes résultent du calcul.



Ce travail est le premier exemple de l'établissement d'un diagramme complet d'ordre élevé à partir des seules données des systèmes ternaires correspondants par application de la théorie de l'interaction ionique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation des acétylures de lithium et de baryum, et leur transformation en carbures. Préparation du carbure de baryum.* Note (*) de MM. **Émile Masdupuy** et **Fernand Gallais**, présentée par M. Paul Lebeau.

Bien que certains auteurs aient mis en doute les affirmations de Moissan à ce sujet, l'action de C_2H_2 sur Li dissous dans NH_3 liquide conduit effectivement à l'acétylure ammoniacal. On obtient un résultat analogue avec le baryum. La décomposition spontanée de ces acétylures les transforme partiellement en carbures. Seul l'acétylure de baryum (dans le vide à 120°) permet d'obtenir le carbure presque pur.

Acétylure et carbure de lithium. — Moissan (1) faisant agir l'acétylène sur le

(*) Séance du 30 avril 1951.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, [3], **21**, 1899, p. 911.

lithium dissous dans l'ammoniac liquide obtint un composé cristallisé auquel il attribua la formule C_2Li_2, C_2H_2, 2 NH_3 et qu'il décrivit comme se dissociant à la température ordinaire, en donnant le carbure pur C_2Li_2. Cette dissociation complète ne put être reproduite par Antropoff et Müller (²) qui, même en utilisant l'action simultanée de la chaleur et du vide, n'aboutirent qu'à un mélange contenant environ 80 % de C_2Li_2 et 20 % C_2HLi. Plus récemment, K.N. et B.K. Campbell (³), utilisant la méthode de préparation de Moissan, obtinrent un produit correspondant à la formule C_2Li_2; 0,22 C_2H_2, contenant tout au plus des traces d'ammoniac, et qui, bien qu'une telle transformation paraisse difficilement concevable, aurait évolué spontanément, à la température ordinaire, vers le corps C_2Li_2, 0,33 C_2H_2, ou C_2Li_2, C_2HLi.

Nous avons obtenu nous-mêmes, après évaporation de l'ammoniac liquide et réchauffement du résidu jusqu'à la température ambiante en atmosphère d'ammoniac et d'acétylène, un produit blanc, bien cristallisé, décomposé par l'eau avec incandescence. Sa teneur en carbone était calculée à partir du volume d'acétylène dégagé sous l'action de l'alcool absolu, la solution obtenue simultanément servant au dosage du lithium et de l'azote. Les résultats extrêmes de nos analyses, pratiquées sur des échantillons provenant de préparations différentes, peuvent être traduits respectivement par les formules C_2Li_2; 0,49 C_2H_2; 0,76 NH_3 et C_2Li_2; 0,37 C_2H_2; 0,36 NH_3.

Il paraît certain cependant que, comme l'avait indiqué Moissan, la méthode de préparation utilisée conduit à C_2HLi (abstraction faite de l'ammoniac combiné). Cet acétylure est exempt de carbure C_2Li_2, et il est stable aussi longtemps qu'il reste en solution, ainsi qu'il résulte de son action sur les halogénures alcooliques et les cétones (³). Les substances que nous avons analysées sont le résultat de la décomposition spontanée qu'il subit au cours de son isolement, transformation qui s'accompagne d'un départ d'acétylène et d'ammoniac dont l'importance varie d'un essai à l'autre. Nous n'avons pu cependant, par aucun procédé, réaliser la transformation complète de l'acétylure en carbure. Dans les conditions les plus favorables (chauffage à 120° dans le vide de la trompe à vapeur de mercure), nous avons obtenu un produit contenant seulement 82 % de C_2Li_2, dans lequel il restait encore 17,6 % de C_2HLi, mélange très voisin par conséquent de ceux préparés par Antropoff et Müller.

Acétylure et carbure de baryum. — La seule indication bibliographique relative à l'acétylure de baryum consiste, à notre connaissance, en une remarque de K. N. et B. K. Campbell (³), d'après laquelle il se décomposerait à la manière qu'indiquent ces auteurs pour l'acétylure de lithium. Appliquant au baryum la méthode de préparation indiquée par Moissan pour d'autres

---

(²) *Z. anorg. allg. Chem.*, **204**, 1932, p. 305.

(³) *Proc. Indian Acad. Sci.*, **50**, 1940, p. 123.

métaux, nous avons obtenu un précipité blanc, assez épais, se décomposant avec perte de C_2H_2 au sein même de l'ammoniac liquide, pour peu que celui-ci s'appauvrisse en acétylène dissous. Aussi doit-on, pour l'isoler à $-33°,5$, maintenir le courant d'acétylène pendant tout le temps que dure la vaporisation de l'ammoniac.

Le produit sec, blanc, bien cristallisé, ainsi préparé, était amené progressivement à la température du laboratoire, en même temps qu'étaient déterminées les quantités d'acétylène et d'ammoniac libérées par la décomposition qui accompagne ce réchauffement. En vue de son analyse, le corps obtenu, extrêmement réactif, était traité comme l'acétylure de lithium, à cela près que sa décomposition par l'alcool absolu était effectuée en atmosphère d'azote.

Le résultat de ces analyses, joint aux mesures portant sur l'acétylène et l'ammoniac libérés au cours du réchauffement, permet d'obtenir la formule du corps isolé à $-33°,5$. Nous avons trouvé ainsi qu'à 1 mol-g de C_2Ba (si nous conservons la formulation de Moissan) étaient combinés de 21700 à 22100 cm^3 de C_2H_2 et de 3,77 à 3,85 mol-g de NH_3. Au sein de l'ammoniac liquide prend donc naissance le composé C_2Ba, C_2H_2, $4NH_3$ ou mieux $(C_2H)_2Ba$, $4NH_3$, analogue à l'acétylure de calcium ammoniacal préparé par Moissan.

Quant à la composition du solide obtenu à la température ordinaire, elle varie, suivant les conditions expérimentales, dans d'assez larges limites. Les résultats extrêmes de nos analyses peuvent être représentés par les formules $0,57\,C_2Ba; 0,43\,(C_2H)_2Ba; 0,31\,NH_3$ ($\theta = 17°$ C) et $0,92\,C_2Ba; 0,08(C_2H)_2Ba; 0,26\,NH_3$ ($\theta = 27°$ C), les teneurs en C_2Ba étant égales par conséquent à 51,3 et 88,8 %.

La dissociation de l'acétylure est naturellement favorisée par une élévation de température plus importante et par le vide. On obtient les meilleurs résultats à partir d'acétylure fraîchement préparé, que l'on chauffe à 120°, dans le vide, jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux. La teneur en C_2Ba du solide restant atteint alors 97 %; il reste encore un peu d'acétylure non décomposé et des traces d'ammoniac; on parvient cependant ainsi à un carbure de baryum plus pur, à notre connaissance, que par toute autre méthode de préparation.

Ce carbure, très divisé, est encore plus réactif que l'acétylure; il s'enflamme immédiatement au contact de l'eau; il se décompose avec incandescence lorsqu'on le traite par l'alcool absolu en présence d'air, et souvent aussi lorsqu'on le chauffe, en atmosphère d'hydrogène ou dans le vide, au-dessus de 150°. Le produit gris obtenu dans ce dernier cas (et qui contient du carbone libre) est très fortement pyrophorique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le caractère positif des halogènes.* Note (*)
de MM. **Henry Brusset** et **Tivadar Kikindai**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous montrons l'échange entre l'ion H^+ de l'Amberlite IR 100 H, et les ions I^+ ou Br^+ du nitrate d'iode et du nitrate de brome. Des solutions de nitrate d'iode et de nitrate de brome dans l'alcool absolu sont préparées, puis transformées en sulfates par des échangeurs de cations.

Dans une Note précédente (1), l'un de nous avait montré l'échange des ions positifs de l'iode et du brome avec l'ion H^+ d'un échangeur, l'Amberlite IR 100 H. Il opérait avec des solutions d'iode et de brome dans l'alcool absolu et avait soumis ces solutions à un échange cationique.

Pour la préparation du nitrate d'iode, nous avons opéré de la manière suivante :

On a déjà indiqué (2) que, dans le méthanol ou l'éthanol absolu, le nitrate d'argent et l'iode entrent en réaction en donnant l'iodure d'argent et le nitrate d'iode.

Partant de ce résultat, nous avons opéré avec des proportions stœchiométriques d'iode et de nitrate d'argent selon l'équation

$$I_2 + AgNO_3 \rightarrow AgI + INO_3$$

Ces premiers essais sont restés sans résultat.

Nous avons pu obtenir une solution de nitrate d'iode pur en opérant de la façon suivante :

A une solution d'iode dans l'alcool absolu, nous ajoutons goutte à goutte une solution de nitrate d'argent (également dans l'alcool absolu) jusqu'à décoloration complète; nous filtrons alors l'iodure d'argent sur verre fritté.

Bientôt le filtrat devient trouble par une nouvelle précipitation d'iodure d'argent, qu'on peut expliquer par la destruction de l'équilibre :

$$2\,INO_3 + AgNO_3 \rightleftharpoons AgI + I(NO_3)_3.$$

Ainsi, par plusieurs filtrations, nous éliminons tout l'argent de la solution et nous obtenons une solution de nitrate d'iode et de trinitrate d'iode.

Sur deux prises d'essai, on détermine maintenant : 1° la quantité d'iode dans la solution; 2° l'équivalent d'oxydation d'iode et l'on en déduit la quantité d'iode trivalent.

(*) Séance du 30 avril 1951.

(1) Kikindai et Cassel, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1110.

(2) Usahakov et Tchistow, *J. Chim. Gén. Russe*, 1, (63), 1931, p. 1258.

a. On réduit l'iode I^+ et I^{+++} par l'acide sulfureux à l'état de I^-, l'excès de réducteur est ensuite oxydé par l'eau oxygénée et l'ammoniaque; on dose alors les iodures.

b. En ajoutant de l'iodure de potassium à la solution contenant les ions I^+ et I^{+++}, il y a libération d'iode suivant les équations :

$$I^+ + KI \rightarrow I_2 + K^+ \quad \text{et} \quad I^{+++} + 3KI \rightarrow 2I_2 + 3K^+;$$

on dose l'iode libéré.

On avait déjà remarqué ([2]) la possibilité de transformer l'iode trivalent en monovalent par action de l'iode moléculaire ($I^{+++} + I_2 \rightarrow 3I^+$); nous avons alors ajouté la solution d'iode I^2 exactement nécessaire à la transformation de l'iode I^{+++}, en iode I^+. Cette méthode nous a fourni des solutions diluées de nitrate d'iode; en prenant les précautions nécessaires, elles sont restées assez stables pour permettre des expériences sur ce sel. La préparation du nitrate de brome a été faite par la même méthode.

Nous avons remarqué que les solutions de nitrate d'iode et de nitrate de brome dans l'alcool absolu sont acides, résultat de l'alcoolyse :

$$I(NO_3) + CH_3-CH_2OH \rightleftharpoons HNO_3 + CH_3-CH_2OI.$$

Avec les solutions de nitrate d'iode et de brome, nous allons montrer la possibilité d'échange entre les ions H^+ et les ions I^+ ou Br^+ sur une résine échangeuse d'anions, en travaillant à l'équilibre.

10 g d'Amberlite IR 100 H ($Rés^- H^+$) échangent 0,0208 g d'ion I^+ provenant de 100 cm³ d'une solution dans l'alcool absolu contenant initialement 0,0223 g d'ion I^+ fournis par le nitrate d'iode $I(NO_3)$. La résine a été alors lavée à l'alcool absolu, puis traitée par une solution saturée d'iodure de potassium. La quantité d'iode récupérée à l'équilibre est 0,0157 g.

Dans les mêmes conditions, nous avons fixé 0,0043 g d'ion Br^+ à partir d'une solution qui en contenait initialement 0,0048 g. La quantité d'ion Br^+ récupérée à l'équilibre par une solution saturée d'iodure de potassium dans l'alcool absolu est de 0,0038 g.

Les solutions témoins conservées pendant toute la durée des échanges n'ont montré aucune altération. Il faut prendre soin dans toutes ces expériences de travailler en milieu rigoureusement anhydre.

D'autre part, nous avons pu transformer les nitrates d'iode et de brome en sulfates. Nous avons fixé les cations halogénés d'une solution alcoolique de nitrate sur des résines échangeuses de cations en état acide; après lavage de la résine à l'alcool absolu, nous l'avons régénérée par une solution d'acide sulfurique dilué dans l'alcool absolu. La solution recueillie contient les quantités de sulfates d'iode (ou de brome) que la réaction d'équilibre

$$2\,Rés^-I^+ + SO_4^{--}(H^+)_2 \rightleftharpoons 2\,Rés^-H^+ + SO_4^{--}(I^+)_2$$

permettait de prévoir.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'oxydation sélective des alliages fer-nickel par la diffraction des rayons* X. Note (*) de MM. **Jean Moreau** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait depuis longtemps ([1]) que l'exposition d'un alliage fer-nickel à l'air aux températures élevées provoque une réaction d'oxydation sélective, la proportion de fer, élément le plus oxydable, s'accroissant dans l'oxyde en fonction du temps. Nous avons montré récemment ([2]) que l'analyse chimique du métal sous-jacent permettait de suivre l'évolution de cette réaction. Les renseignements fournis par cette méthode se rapportaient toutefois dans nos essais à des épaisseurs de métal relativement importantes (1/100e mm) et la nécessité est apparue de déterminer par un procédé plus sensible les variations de la composition dans des couches d'épaisseur nettement plus faible.

L'analyse aux rayons X par enregistrement des rayons en retour (rayonnement $K\alpha$ du cobalt) permet de mesurer avec une précision de $\pm$ 0,0003 Å le paramètre cristallin de la solution solide Fe-Ni à structure γ. On peut en déduire la composition à $\pm$ 1 % près. Le résultat obtenu se rapporte à une épaisseur de métal de l'ordre de quelques microns.

On a étudié par ce procédé la composition de la phase métallique qui se trouve au contact immédiat de l'oxyde, sur des alliages renfermant 5, 10, 20 et 30 % de nickel portés à différentes températures (850°, 950° et 1050°) pendant des temps croissants. La figure indique à titre d'exemple les résultats obtenus sur l'alliage à 30 % Ni. L'enrichissement en nickel, très rapide dans les premières heures, se ralentit progressivement par la suite. Il est d'autant mieux marqué que la température est plus élevée, et après 5 h d'exposition à 1050°, la surface de cet alliage renferme 95 % de nickel. Dans tous les cas, il semble qu'on tende vers le nickel pur.

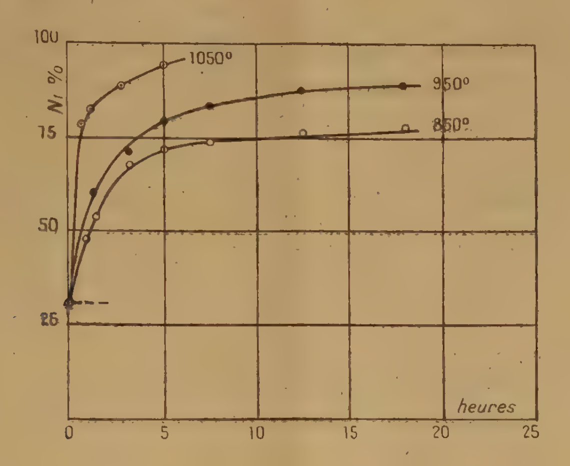
L'analyse chimique de la couche métallique superficielle donnait au début de l'oxydation des résultats identiques à ces derniers, mais elle révélait pour des durées plus grandes une diminution de la teneur en nickel, qui n'est pas confirmée par les rayons X. L'examen micrographique explique cette apparente contradiction. En effet, pour des durées d'oxydation prolongées, une interpénétration du métal et de l'oxyde se produit au voisinage de l'interface, de sorte que l'analyse chimique s'opère sur un milieu

(*) Séance du 30 avril 1951.

([1]) L. B. Pfeil, *J. Iron Steel Inst.*, 119, 1929, p. 501; E. Scheil et K. Kiwit, *Ark. Eisenhüttenw.*, 9, 1936, p. 405; P. Chevenard et X. Wache, *Rev. Métall.*, 45, 1948, p. 121.

([2]) *Rev. Métall.*, 47, 1950, p. 317.

à deux phases dont la teneur globale en nickel se trouve abaissée par la présence d'un oxyde beaucoup plus riche en fer que le métal. Les rayons X indiquent au contraire pendant toute la durée de la réaction la composition véritable de la phase métallique.



Le fait que sur une grande profondeur la totalité du fer initialement contenu dans l'alliage se transforme en oxyde avant que le nickel ne commence à s'oxyder s'explique par l'impossibilité pour NiO de coexister avec FeO, aussi longtemps que ce dernier se trouve au contact d'un alliage contenant encore du fer métallique, par suite de la réaction :

FeO (riche en fer) + NiO → FeO (appauvri en fer) + Ni.

Grâce à son caractère non stœchiométrique (³), l'oxyde FeO joue donc le rôle de véhicule du fer dans ce processus d'oxydation sélective.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Préparation d'alliages* Ag-Mg *en couches minces par évaporation simultanée des constituants dans le vide.* Note de MM. **Stanislas Goldsztaub** et **Pierre Michel**, présentée par M. Charles Mauguin.

Le système Ag-Mg a été étudié par analyse thermique (¹), par conductibilité électrique (²) ainsi que par les rayons X (³), (⁴), (⁵). Dans tous les cas les alliages ont été obtenus par fusion des constituants. Nous avons essayé d'obtenir les mêmes alliages par vaporisation simultanée d'argent et de magné-

---

(³) J. Bénard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 16, 1949, p. D 110.

(¹) Zemczuzny, *Zeits. Allg. Ann. Chem.*, 49, 1906, p. 400.

(²) Smirnow et Kurnakow, *Zeits. Allg. Ann. Chem.*, 72, 1911, p. 31,

(³) Owen et Preston, *Phil. Mag.*, 7ᵉ série, 2, 1926, p. 1266.

(⁴) Ageev et Kuznetsov, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S., Ser. Chim.*, 1937, p. 289.

(⁵) Letner et Sidhu, *J. Appl. Phys.*, 18, 1947, p. 833.

sium dans un vide poussé. Pour cela les deux métaux étaient disposés, suivant la méthode habituelle, à l'intérieur d'hélices en fil de tungstène pour le magnésium et de molybdène pour l'argent. Un courant électrique chauffait à une température convenable les deux constituants. L'argent fondait en un globule avant de se vaporiser, tandis que le magnésium se sublimait.

Au-dessus de ces filaments placés dans le bas de la cloche à une distance de 7 cm l'un de l'autre, étaient disposées à des distances convenables des grilles de laiton recouvertes d'un film de collodion de quelques centièmes de microns d'épaisseur.

Les vapeurs métalliques se condensaient sur ces supports et les dépôts obtenus étaient étudiés par diffraction électronique. Suivant la proportion des constituants, le diagramme de diffraction présente les raies des différentes phases déjà mises en évidence par les rayons X à l'exception toutefois de la phase γ dont le domaine est d'ailleurs restreint et qui, d'après Letner et Sidhu ([5]), présente aux rayons X un diagramme peu net.

Pour faire varier la proportion relative des constituants, il suffit de disposer plusieurs grilles sur une surface convenable entourant les deux filaments. On peut ainsi en une seule opération préparer différents alliages.

Le tableau suivant indique les raies obtenues ainsi que les distances réticulaires correspondantes.

I. *Argent* : cubes à faces centrées; $a = 4{,}08$.

p. q. r.	*d* (mes.).	*d* (calc.).	Int.	p. q. r.	*d* (mes.).	*d* (calc.).	Int.
111......	2,358	2,358	TF	422......	0,833	0,833	f
200......	2,046	2,042	F	511...... 333......	0,786	0,786	f
220......	1,448	1,442	F	531...... 600...... 442......	0,687	0,687	m
311......	1,232	1,232	F				
222......	1,197	1,197	tf				
331......	0,941	0,938	m				
420......	0,913	0,913	m				

II. *Phase* β : cubes centrés, $a = 3{,}30$. *Phase* α : cubes à faces centrées, $a = 4{,}15$.

p. q. r.	*d* (mes.).	*d* (calc.).	Int.	p. q. r.	*d* (mes.).	*d* (calc.).	Int.
100*	3,303	3,300	tf	211*	1,353	1,349	f
111......	2,382	2,395	TF	311......	1,248	1,250	m
200......	2,067	2,072	F	420......	0,934	0,929	m
220......	1,472	1,468	m				

(*) Phase β.

III. *Phase* β : cubes centré, $a = 3{,}34$.

p. q. r.	*d* (mes.).	*d* (calc.).	Int.	p. q. r.	*d* (mes.).	*d* (calc.).	Int.
100......	3,355	3,340	m	220......	1,173	1,180	f
110......	2,392	2,362	TF	221...... 300......	1,106	1,112	tf
111......	1,920	1,929	f	310......	1,058	1,056	f
200......	1,665	1,670	m	321......	0,894	0,893	m
210......	1,503	1,493	m				
211......	1,369	1,364	F				

IV. *Phase* δ : hexagonal, $a = 3,20$; $c = 5,20$.

p. q. r.	d (mes.).	d (calc.).	Int.	p. q. r.	d (mes.).	d (calc.).	Int.
100......	2,785	2,775	F	203......	1,087	1,085	m
002......	2,605	2,600	m	121......	1,028	1,029	m
101......	2,435	2,435	TF	114......	0,977	1,010	f
102......	1,899	1,898	m	204......	0,952	0,947	tf
110......	1,602	1,603	F	300......	0,928	0,926	f
103......	1,472	1,470	m	123......	0,902	0,900	f
200......	1,383	1,388	f	302......	0,873	0,873	f
112......	1,367	1,362	m	124......	0,818	0,814	tf
201......	1,346	1,339	m	220......	0,803	0,802	tf
202......	1,232	1,225	f	116......	0,764	0,763	m
104......	1,182	1,179	f				

V. *Magnésium* : $a = 3,20$; $c = 5,20$.

p. q. r.	d (mes.).	d (calc.).	Int.	p. q. r.	d (mes.).	d (calc.).	Int.
100......	2,775	2,775	F	104......	1,178	1,179	f
002......	2,609	2,600	m	203......	1,088	1,085	f
101......	2,445	2,435	TF	121......	1,037	1,029	f
102......	1,902	1,898	m	114......	0,980	1,010	f
110......	1,614	1,603	F	204......	0,952	0,947	tf
103......	1,467	1,470	m	300......	0,926	0,926	f
200......	1,378	1,388	f	123......	0,900	0,900	f
201......	1,347	1,339	m	302......	0,870	0,873	f
202......	1,224	1,225	f	116......	0,766	0,763	m

Ces diagrammes montrent que les différents alliages se forment sur un support de collodion à la température ambiante à partir des vapeurs pures. Dans le cas de la phase β on obtient spontanément une structure ordonnée correspondant au cube centré.

Les paramètres de la phase δ sont très voisins de ceux du magnésium pur, comme l'ont montré Aggev et Kuznetsov [4], mais la précision de nos mesures n'a pas permis de mettre en évidence cette différence.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'écrouissage sur le frottement intérieur du fer et de l'acier, chargés ou non en hydrogène.* Note de MM. **Paul Bastien** et **Pierre Azou**, présentée par M. Albert Portevin.

Nous avons précédemment montré [1] que, sous l'influence des déformations plastiques, l'hydrogène ségrège dans les défauts volumétriques existant, à des échelles diverses, dans le fer et l'acier extra-doux, ou lorsqu'il peut se recombiner en hydrogène moléculaire, il développe des contraintes triaxiales tendant à s'opposer aux déformations par glissements.

---

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 147.

Dans ces conditions, et en vue d'apporter une confirmation expérimentale nouvelle à ce mécanisme, il était intéressant de provoquer dans un métal préalablement chargé en hydrogène des déformations plastiques échelonnées et contrôlées et de rechercher l'influence de la ségrégation du gaz sur une propriété particulièrement sensible aux tensions internes, telle que la capacité d'amortissement aux vibrations.

Les études ont porté sur un acier extra-doux (C = 0,08 %) recuit et les mesures de frottement intérieur furent faites d'une part au pendule de Coulomb avec une amplitude angulaire initiale d'oscillation comptée à partir de la position d'équilibre de ± 0,25, ± 0,5 et ± 1,0/100 de radian et, d'autre part, à l'élasticimètre Cabarat, qui met en jeu de très faibles déformations élastiques. Dans le premier cas, l'éprouvette en cours d'essai était saturée magnétiquement.

1° *Essais au pendule de Coulomb.* — Les résultats montrent (*fig.* 1) que le décrément logarithmique des oscillations (déterminé à l'amplitude de ± 0,25 mm soit $\pm 0,12.10^{-2}$ radian), indépendant, dans les limites précisées

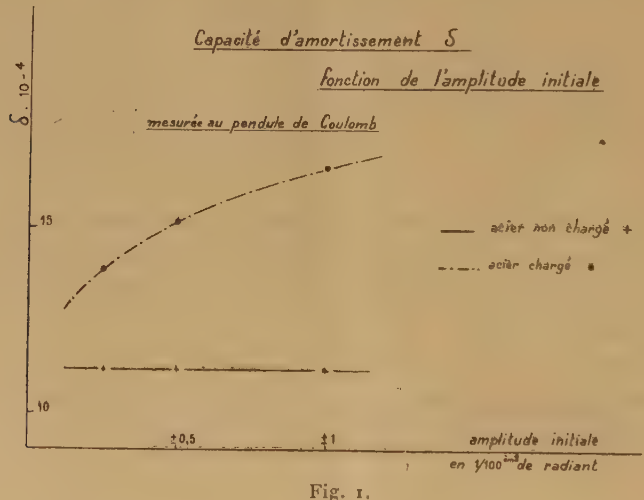


Fig. 1.

ci-dessus, de l'amplitude initiale des oscillations pour l'acier non chargé, varie avec ce facteur lorsque l'acier a été préalablement chargé en hydrogène (par attaque de 48 h dans une solution aqueuse HCl 10 % + Na_2S 0,01 %) : la capacité d'amortissement est alors d'autant plus élevée que l'amplitude initiale des oscillations et par suite le pourcentage de cristaux travaillant dans le domaine plastique sont plus forts. Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que, sur un acier initialement recuit, chargé ou non en hydrogène, un écrouissage par traction de 12 % accroît la différence, due à l'hydrogène, existant entre les décréments logarithmiques mesurés à l'amplitude de $\pm 0,12.10^{-2}$ radian, l'amplitude initiale étant de $\pm 0,25.10^{-2}$ radian (métal recuit non chargé :

$11,5.10^{-4}$, métal recuit chargé : 14.10^{-4}, métal non chargé et écroui de 12 % : $13,0.10^{-4}$, métal chargé et écroui de 12 % : $18,6.10^{-4}$).

2. *Essais à l'élasticimètre Cabarat.* — Dans ce cas, les éprouvettes prélevées dans le métal recuit furent soumises par traction à des écrouissages homogènes échelonnés de 0 à 18 %, les unes sans chargement en hydrogène, les autres après chargement préalable de 48 heures (HCl 10 % + Na_2S 0,01 %). Les résultats (*fig.* 2) montrent que, pour les très faibles contraintes et les fréquences de vibration élevées mises en jeu dans la méthode utilisée, l'écrouissage, contrairement aux résultats obtenus avec le pendule de Coulomb, diminue légèrement le frottement intérieur de l'acier non chargé ; pour l'acier chargé, au contraire, le frottement intérieur, un peu supérieur à celui du métal non chargé jusque vers 10 % d'écrouissage, augmente très rapidement au delà.

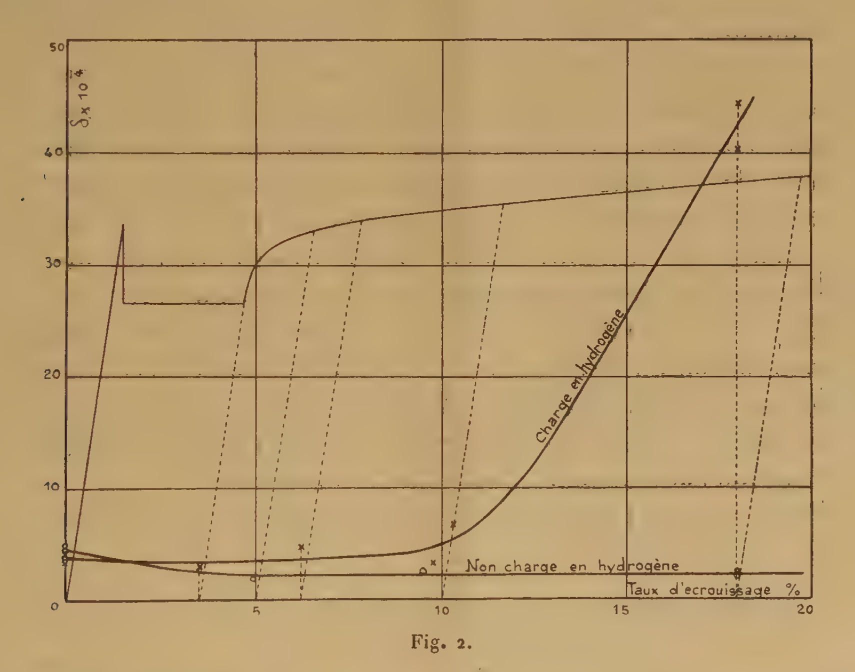


Fig. 2.

La sensibilité des phénomènes de frottement intérieur aux effets de tensions internes permet donc de mettre en évidence la nécessité de déformations plastiques, localisées (essais sur métal recuit au pendule de Coulomb) ou généralisées (essais sur métal écroui par traction homogène) et d'une certaine ampleur pour provoquer une action perceptible de l'hydrogène. La ségrégation de l'hydrogène, qui, sous l'effet de déformations plastiques d'amplitude et de durée suffisantes, passe du réseau dans les défauts de celui-ci, trouve ainsi une confirmation particulièrement nette puisque pour 18 % d'écrouissage, la capacité d'amortissement du métal chargé en ce gaz est environ 20 fois plus élevée que celle du métal non chargé.

Il est intéressant de souligner qu'après séjour de 2000 h à la température ambiante, la capacité d'amortissement redescend à sa valeur sur métal non chargé et écroui de 18 % par suite du départ de l'hydrogène ségrégé et de la disparition corrélative des tensions internes correspondantes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action chimique des échangeurs de cations.* Note (*) de MM. **Pierre Mastagli**, **Geza Austerweil** et Mlle **Edith Dubois**, présentée par M. Marcel Délépine.

On connaît l'emploi des échangeurs de cations ([1]) comme agents d'estérification. Le traitement du mélange d'un acide organique et d'un alcool avec un échangeur de cations en phase acide, à l'aide d'un solvant favorisant l'élimination de l'eau, est en usage général depuis plusieurs années dans le laboratoire de l'un des auteurs.

Dans la présente Note on démontre que l'emploi des échangeurs de cations en phase acide n'est pas limité, comme déshydratant, à cette réaction, et il peut conduire non seulement à des esters, mais aussi à des éther-oxydes. Il a été possible d'obtenir des effets déshydratants bien caractéristiques sur des alcools, notamment les alcools de la série arylique et arylalcoylique, en chauffant ces corps, de préférence en solution dans un hydrocarbure avec une certaine quantité d'échangeurs de cations organiques, à l'état acide.

En général, il y a départ d'une molécule d'eau à partir de deux molécules d'alcool, avec formation d'un éther-oxyde; cette première réaction est suivie d'une deuxième réaction de coupure de l'éther-oxyde formé en aldéhyde ou acétone et hydrocarbure. Ces deux réactions se superposent d'autant plus complètement que l'acidité de l'échantillon est plus forte.

Le schéma de la réaction pour l'alcool benzylique, est représenté comme il suit :

1° $$2\,C_6H_5-CH_2OH \rightarrow H_2O + C_6H_5-CH_2-O-H_2C-C_6H_5$$

2° $$C_6H_5-CH_2-O-H.CH\,C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + OHC-C_6H_5.$$

La longueur de la chaîne latérale influe fortement sur la réaction; à partir de l'alcool benzylique, elle se fait avec un rendement de 30 % d'éther-oxyde, tandis qu'avec l'alcool phényléthylique normal, le rendement s'abaisse à 10 % pour devenir encore plus faible à partir de l'alcool phényléthylique secondaire. La réaction peut être considérée comme terminée, lorsqu'il n'y a plus de départ d'eau.

(*) Séance du 30 avril 1951.

([1]) Jaeger et Seldin Cie USAP, 1, 896-240; Diericks, Report 886, *Off. of. tech. Service Dep. of Washington*, 1945; Sussmann, *Snd. et Eng. Chemistry*, 38, 1946, p. 1228-1230.

Si l'alcool benzylique donne, selon la formule ci-dessus, de l'éther-oxyde de benzyle, de l'aldéhyde benzoïque et du toluène, l'alcool phényléthylique normal donne l'éther phényléthylique, le phénylacétaldéhyde, l'éthylbenzène et beaucoup de résine. Avec l'alcool phényléthylique secondaire, on obtient l'éther-oxyde méthylbenzylique, du styrolène souillé d'acétophénone et une quantité encore plus importante de résine.

Comme on sait qu'il existe une zone de pression (2) à la surface de l'échangeur, de l'épaisseur de quelques molécules, toutes ces réactions subissent la loi de Le Chatelier, et celles qui sont accompagnées d'une diminution de volume sont favorisées; le liquide à proximité immédiate de l'échangeur le long de sa surface, est soumis à une compression que l'on peut assimiler à celle d'un « autoclave lamellaire ».

Dans notre cas, 2 mol-g d'aldéhyde benzoïque, représentant 204 cm³ se transforment en 1 mol-g d'éther-oxyde benzylique, représentant 189,8 cm³.

L'eau formée s'élimine du système à la température de la réaction. Il en est de même lors de la desmotropie de l'éther-oxyde de benzyle en aldéhyde benzoïque et toluène qui, lui, part à cette température. Tous ces corps, en absence de l'échangeur, sont parfaitement stables aux températures auxquelles on opère; leur transformation est donc due à la présence de l'éehangeur, lequel, de son côté, sort intact et inaltéré de la réaction. Voici un exemple de cette réaction :

Si l'on chauffe, à 150°, 130 g d'alcool benzylique avec 13 g d'échangeurs de cations (résine formol-phéno-sulfonique), pendant 4 h, on obtient 5,5 g d'eau, 30 g d'oxyde de benzyle et quelques gouttes d'aldéhyde benzoïque.

Nous répétons l'expérience à 275°-290°, pendant 4 h., 57 g d'alcool et 6 g d'échangeurs de cations donnent : 11 g de toluène, 14,5 g d'aldéhyde benzoïque et 2,5 g d'oxyde de benzyle. Le reste des produits est une résine assez importante que nous n'avons pas encore identifiée.

D'autre part, si nous chauffons 22,5 g d'éther-oxyde de benzyle avec 2 g d'échangeurs à 250-270°, pendant 3 h 30 mn, nous avons obtenu quelques gouttes d'eau, 5 g de toluène et 6 g d'aldéhyde benzoïque. Ce qui justifie notre deuxième équation.

En résumé, nous voyons que les échangeurs sont des catalyseurs de déshydratation totale.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'action du chlorure de sulfuryle sur certains dérivés du cholestérol.* Note de Mlle MADELEINE DARMON, présentée par M. Marcel Delépine.

Bien que théoriquement susceptibles d'exister sous quatre formes stéréo-isomères, les dichlorures décrits du cholestérol et de ses esters ne sont qu'au

(2) AUSTERWEIL, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 1125.

nombre de un ou deux dans chaque cas ([1]). C'est ainsi que l'on connaît deux dichlorocholestérols, et également, deux dichlorobenzoates, deux dichloro *p*-toluènesulfonates ([2]) et deux dichloroformiates de cholestéryle ([3]) préparés soit par action du chlore à froid ([4]), ([5]), soit par action du dichlorure d'iodobenzène ([2]), ([3]). La dernière méthode, seule, est capable de fournir l'isomère à haut point de fusion qui possède d'après Barton et Miller ([5]) la configuration $5\alpha 6\alpha$. Il importe pour le succès de la préparation qu'il y ait absence totale d'eau.

Dans le double espoir d'obtenir les composés encore inconnus et d'établir une méthodc pratique et fidèle de préparation, nous avons étudié l'action du chlorure de sulfuryle sur différents esters du cholestérol. Ce réactif réagit facilement, on le sait, sur les composés éthyléniques et fournit les dichlorures correspondants. Parmi les exemples connus, un seul cas, celui du stilbène a été signalé comme conduisant à deux dichlorures stéréoisomères ([6]).

La présente Note concerne les résultats obtenus avec le benzoate, le sulfite et le chlorure de cholestéryle. La réaction est menée en présence d'un excès de chlorure de sulfuryle, dans un solvant organique à chaud. Celui-ci était : 1° le chloroforme anesthésique pur renfermant 0,5 % d'alcool; 2° le même séparé de l'alcool par lavage à l'acide sulfurique et séché convenablement; 3° le benzène pur.

On chauffe 40 minutes à très douce ébullition : 1,6 g de benzoate de cholestéryle, 15 cm³ du solvant choisi et 0,70 cm³ de chlorure de sulfuryle; après évaporation partielle à froid et addition d'alcool méthylique, on sépare l'isomère à haut point de fusion par trituration à froid avec de l'éther de pétrole léger, dans lequel il est seul insoluble.

On prépare ainsi facilement les trois formes suivantes de dichlorobenzoates $C_{34}H_{50}O_2Cl_2$:

	F.		Solvant de la préparation.	Purification.	Cl % trouvé.
A.	238°-240°...........	$[\alpha]_D$ 17 ($CHCl_3$) = + 6°,8	2,3	acétate d'éthyle C_6H_6	13,09
B.	120°-121° (plaquettes).	$[\alpha]_D$ 17 ($CHCl_3$) = − 24°,8 $[\alpha]_D$ 25 (C_6H_6) = − 23°,1	2	acétate d'éthylméthanol	13,10
C.	130°-131° (aiguilles)..	$[\alpha]_D$ 25 ($CHCl_3$) = − 24°,4 $[\alpha]_D$ 25 (C_6H_6) = − 25°,4	1	acétate d'éthylméthanol	12,77
				Calculé	12,65

([1]) MADELEINE DARMON, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 56-58.
([2]) CARL JOHN BERG et EVERETT WALLIS, *J. Org. Chemistry*, 162, 1946, p. 683.
([3]) JEAN DESCOMBES et JEAN RABINOWITCH, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 583.
([4]) JEAN DDSCOMBES et JEAN RABINOWITCH, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 6, 1939, p. 1520.
([5]) *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 370.
([6]) M. S. KHARASCH et HERBERT C. BROWN, J. *Am. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3432.

La presque concordance des pouvoirs rotatoires et le fait que l'on ne constate pas d'abaissement de point de fusion par leur mélange indiqueraient que B et C sont deux formes cristallines du dichlorobenzoate $5\alpha 6\beta$. Elles présentent toutefois une remarquable stabilité, la transformation de l'une dans l'autre n'a été réussie ni par ensemencement, ni par action du chlorure de sulfuryle dans les conditions de leur formation, mais en changeant le solvant.

L'action du chlorure de sulfuryle sur le sulfite de cholestéryle fournit surtout des produits de décomposition non soufrés; on obtient cependant un dichlorosulfite $C_{54}H_{90}O_3SCl_4$ en opérant dans le benzène, et ce même composé se forme avec un rendement très faible dans le chloroforme 2.

La réaction est menée comme dans le cas du benzoate, mais en présence de carbonate de calcium. On lave à l'acétone chaud; la fraction insoluble est recristallisée dans le mélange benzène-acétone :

F 214°-215° $[\alpha]_D$ 18 ($CHCl_3$) = — 6°,79; S % trouvé 3,22; calculé 3,33; Cl % trouvé, 14,77; calculé 14,75.

Il se forme très probablement dans le chloroforme 2 un dichlorosulfite à bas point de fusion dont l'instabilité a jusqu'ici interdit l'isolement.

Enfin le chlorure de cholestéryle fournit dans tous les cas le seul trichlorocholestane connu : F 108°-109°; Cl % trouvé 22,59; calculé 22,44; $[\alpha]_D$ 18 ($CHCl_3$) = — 36°3 (purifié dans l'acétate d'éthylméthanol; aiguilles).

Le chlorure de sulfuryle se présente donc comme un agent favorable dans certains cas pour la formation des isomères $5\alpha 6\alpha$. Pour des raisons d'analogie et en comformité avec Barton et Miller nous attribuons au nouveau dichlorosulfite ci-dessus cette configuration probable $5\alpha 6\alpha$.

Les différences observées en relation avec le solvant sont évidemment dues à des divergences dans le mécanisme de chloruration. Nous avons vérifié l'effet de l'alcool (méthylique ou éthylique) ajouté au chloroforme 2 dans la proportion de 1 % pour l'obtention du dichlorobenzoate C. Cette présence favorise vraisemblablement un mécanisme ionique.

Nous poursuivons cette étude et nous nous proposons en particulier d'obtenir de façon analogue les dérivés bromés $5\alpha 6\alpha$ encore inconnus.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur des diamidines aliphatiques symétriques à hétéroatome central.* Note de MM. **Raymond Delaby**, **René Baronnet** et **Jean-Paul Marquiset**, présentée par M. Marcel Delépine.

En vue d'études pharmacodynamiques, nous nous sommes proposé de préparer des diamidines du type $X = [CH_2 - CH_2 - C(=NH) - NH_2]_2$ dans lesquelles X est un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupement NH. A cet effet, nous avons essayé, avec plus ou moins de succès, l'une des techniques éprouvées pour l'obtention des amidines : nitrile → imino-ester → amidine.

1. L'accès aux dinitriles correspondants a été déjà indiqué par Bruson et Reiner ([1]).

L'oxydipropionitrile $O=(CH_2-CH_2-CN)_2$ résulte de la condensation à 40°, en milieu alcalin, de la cyanhydrine du glycol et du nitrile acrylique. En opérant sur le vingtième des quantités utilisées par ces auteurs, nous n'obtenons qu'un rendement de 40 %. Pour atteindre leur propre rendement (90 %), il faut opérer vers 70°; à cette température, la réaction, fortement exothermique, se déclenche brusquement.

Le thiodipropionitrile ([2]) $S=(CH_2-CH_2-CN)_2$ et l'aminodipropionitrile ([3]) $HN=(CH_2-CH_2-CN)_2$ se forment par action, respectivement à 40 et à 33° sur le même nitrile acrylique, d'une solution aqueuse de sulfure de sodium — tout se passe comme si le sulfure était hydrolysé — ou de l'ammoniaque concentrée. Quelles que soient les quantités mises en œuvre, nous avons toujours atteint les rendements indiqués par Bruson.

2. Saturée d'acide chlorhydrique anhydre, une solution de dinitrile dans l'alcool absolu donne à froid le dichlorhydrate de diimino-ester. Celui-ci traité vers 50° par une solution alcoolique d'ammoniac, est transformé selon Pinner([4]) en dichlorhydrate de diamidine.

Toutefois ces réactions ne conduisent pas au résultat escompté dans le cas de l'aminodipropionitrile, mais elles réussissent parfaitement avec ses dérivés N-acylés, tels que le dérivé benzoylé $C_6H_5-CO-N=(CH_2-CH_2-CN)_2$ et le dérivé phénylsulfoné $C_6H_5-SO_2-N=(CH_2-CH_2-CN)_2$: il est alors bon d'utiliser le moins possible d'alcool absolu dans la première transformation, car les chlorhydrates d'imino-esters de ces dérivés y sont très solubles.

A titre d'exemple, décrivons la préparation du dichlorhydrate et du picrate de l'oxydipropionamidine $O=(CH_2-CH_2-C(=NH)-NH_2)_2$.

Une solution de 12,4 g (1/10 de molécule) d'oxydipropionitrile dans 15 cm³ d'alcool absolu, refroidie dans la glace et le sel, est saturée d'acide chlorhydrique gazeux séché sur anhydride phosphorique. Après maintien durant quatre jours à la glacière, la masse du chlorhydrate d'imino-ester formé est essorée, lavée à l'éther anhydre pour éliminer l'excès d'acide et séchée dans le vide, sur potasse, pendant 24 h.

A la suspension de ce sel dans 20 cm³ d'alcool absolu, on ajoute une solution d'ammoniac à 10% environ dans l'alcool absolu jusqu'à apparition de l'odeur ammoniacale. La solution est portée à 45° pendant 6 h; le chlorure d'ammonium qui précipite est séparé par filtration. L'évaporation du filtrat donne le chlorhydrate d'amidine souillé d'un peu de chlorure d'ammonium. La cristallisation fractionnée dans l'alcool à 96° permet d'isoler 19 g de

---

([1]) *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 23.

([2]) Gershbein et Hurd, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 242; Bruson, *Organic Reactions*, V, p. 96.

([3]) Wiedemann et Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 994; Bruson, *Organic Reactions*, V, p. 113,

([4]) *Die Imidoaether und ihre derivate*, Berlin, 1892.

dichlorhydrate d'oxydipropionamidine (rendement 85 %) en poudre cristalline blanche, à saveur amère, fusible à 205° (bloc). N % trouvé 24,10; calculé 24,24 pour $C_6H_{16}ON_4Cl_2$.

Le *picrate* précipite en mélangeant des solutions alcooliques de dichlorhydrate et d'acide picrique. Lavé à l'éther et séché, il fond à 210° (déc.). N % trouvé 22,22; calculé 22,55 pour $C_{18}H_{20}O_{15}N_{10}$.

En outre de ces deux dérivés, les nouveaux composés suivants ont été isolés au cours de ce travail :

Substances.	F (Bloc).	N trouvé (%).	N calculé (%).
Thiodipropionamidine :			
Dichlorhydrate $C_6H_{16}SN_4Cl_2$	162°	22,77	22,67
Picrate $C_{18}H_{20}SO_{14}N_{10}$	236°	22,04	22,15
Benzamido dipropionitrile $C_{13}H_{13}ON_3$	113°	18,62	18,50
Benzamido dipropionamidine :			
Dichlorhydrate $C_{13}H_{21}ON_5Cl_2$	165° (déc.)	21,18	20,95
Picrate $C_{25}H_{25}O_{15}N_{11}$	195° (déc.)	20,90	21,30
Benzène sulfonamidodipropionitrile $C_{12}H_{13}O_2N_3S$	90°	15,72	15,94
Benzène sulfonamidodipropionamidine :			
Dichlorhydrate $C_{12}H_{21}O_2N_5SCl_2$	132°	18,80	18,91

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le benzo-1.2 rubrène ou tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène.* Note (*) de M. **Daniel Bertin**, présentée par M. Charles Dufraisse.

On a réalisé par une voie non rubrénique la synthèse du benzo-1.2 rubrène en vue de confirmer, par comparaison des spectres, la structure de l'un des trois isomères qui avaient été obtenus antérieurement par réaction rubrénique, ce qui fixe, du même coup, la constitution des trois corps.

Il avait été obtenu par une réaction rubrénique trois rubrènes isomères [1] dont la théorie de Ch. Dufraisse relative à cette réaction prévoyait l'existence [2].

En vertu de cette théorie les trois isomères doivent avoir les structures du diphényl-9.12 di-α-naphtyl-10.11 naphtacène, I, du triphényl-9.11.12 α-naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène, II, et du tétraphényl-9.10.11.12 dibenzo-1.2.5.6 naphtacène, III. L'attribution de ces formules aux différents isomères avait été faite d'après leur spectre, compte tenu de l'effet hypsochrome des annellations angulaires. Je me suis attaché à justifier cette répartition, j'ai d'abord apporté une première confirmation dans une Note antérieure [3], en

---

(*) Séance du 30 avril 1951.

[1] Ch. Dufraisse, J. Robin et D. Bertin, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 5.

[2] Ch. Dufraisse, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 3, 1936, p. 1857.

[3] *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1356.

préparant le composé I, par une réaction rubrénique ne pouvant donner que celui-ci.

Ce précédent travail concernait la structure naphtacénique simple. J'ai tenu à poursuivre la démonstration en créant par une voie non rubrénique, c'est-à-dire totalement indépendante de tout ce qui a été fait jusqu'à présent sur ces produits, l'une des structures angulaires. Je me suis contenté, pour cette fois-ci, d'une preuve par déduction des données spectrales en préparant le tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène IV, composé plus simple à obtenir que II, car il a quatre substituants identiques alors que pour II, il faut introduire un substituant différent des trois autres. Les composés II et IV ne se différencient que par la substitution d'un naphtyle à un phényle, substitution qui, au point de vue spectral, n'apporte pas de variations dans la position des maxima d'absorption, comme il a été constaté pour les spectres du tétraphényl-9.10.11.12 naphtacène et du diphényl-9.12 di-α-naphtyl-10.11 naphtacène. Comme le spectre de IV (λ_{max} 5 020-4 700-4 440 Å) se révèle être identique à celui de l'un des isomères auquel avait été attribuée la formule II (λ_{max} 5 020-4 690-4 420 Å), cela me permet d'apporter déjà une seconde confirmation fort démonstrative à la distribution des formules I, II, III qui avait été donnée antérieurement aux trois isomères.

La méthode employée pour la synthèse de IV est la suivante : on fait d'abord une synthèse diénique entre deux réactifs connus, le diphénylisobenzofuranne et la phénanthrènequinone-1.4 (4); on obtient ainsi le diphé-

(4) L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2469.

nyl-9.10 époxy-9.10 tétrahydro-9.9′.10.10′ benzo-1.2 naphtacènequinone-11.12 ($C_{34}H_{22}O_3$) (F_{inst} 162-164°), V. L'adduct est déshydraté, à froid, par l'acide acétique saturé d'acide bromhydrique gazeux, en diphényl-9.10 benzo-1.2 naphtacènequinone-11.12 ($C_{34}H_{20}O_2$) (F_{inst} 192-193°), VI. Cette quinone, traitée à froid, en solution benzénique par le phényllithium donne un diquinol, le tétraphényl-9.10.11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 benzo-1.2 naphtacène ($C_{46}H_{32}O_2$) (F_{inst} 290-291°), VII; alors que, traitée dans les mêmes conditions par le bromure de phénylmagnésium, elle conduit à un monoquinol (F_{inst} 264-265°); cette monocondensation est vraisemblablement due à l'encombrement stérique du benzo angulaire, le reste — OMgBr étant de beaucoup plus encombrant que le reste — OLi, c'est pourquoi je lui ai attribué la formule ($C_{40}H_{26}O_2$), VIII. Le composé VIII traité par le phényllithium redonne le diquinol, VII. Ce diquinol est réduit immédiatement à froid en milieu acétique et avec de bons rendements, par le trichlorure de titane en quantité calculée, en tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène ($C_{46}H_{30}$) (F_{inst} 301-302°), IV.

MINÉRALOGIE. — *Sur l'existence d'une raie intense à 32 Å environ dans le diagramme de rayons X de plaquettes de montmorillonite orientée.* Note de MM. **Charles Alexanian** et **Raymond Wey**, présentée par M. Charles Mauguin.

Par lessivages acides et centrifugations successives, on transforme la montmorillonite de Camp Berteaux (Maroc) en montmorillonite H. En dialysant le produit acide, on obtient une suspension bien dispersée. L'évaporation à 70° C de cette suspension sur une lame de verre donne les plaquettes étudiées.

Ces plaquettes ont été examinées au moyen de deux dispositifs de diffraction de rayons X :

1° Le spectrographe Seemann à couteau de 114,6 mm de diamètre, ce qui correspond à 1 mm : degré sur le film. La plaquette étudiée oscille de 14°,5 à partir d'une position où elle fait un angle d'un demi-degré avec le faisceau incident. Le limitateur est une fente de 0,5 mm axé sur l'espacement entre plaquette et couteau. On obtient ainsi un spectre d'un seul côté de la tache centrale linéaire, fine et exempte de tout voile.

2° Le spectrographe Muller : la préparation oscille de ± 7°,5 autour d'un axe contenu dans son plan. Elle est placée sur un banc d'optique à égale distance (64 mm) d'un limitateur à fente de 0,3 mm et d'un film plan.

On étalonne le spectrographe avec un mica muscovite (Ruby des Indes, $d_{002} = 9{,}93$ Å) [1].

---

[1] Larsson, *Uppsala Univ. Årsskrift*, 1929; *Mat. och Natury*, 1; *Loc. cit.*, *Struktur Berichte*, 11, p. 546.

Rayonnement employé : Kα du Cu.

Les enregistrements microphotométriques des clichés de rayons X ont donné les valeurs suivantes pour les équidistances réticulaires.

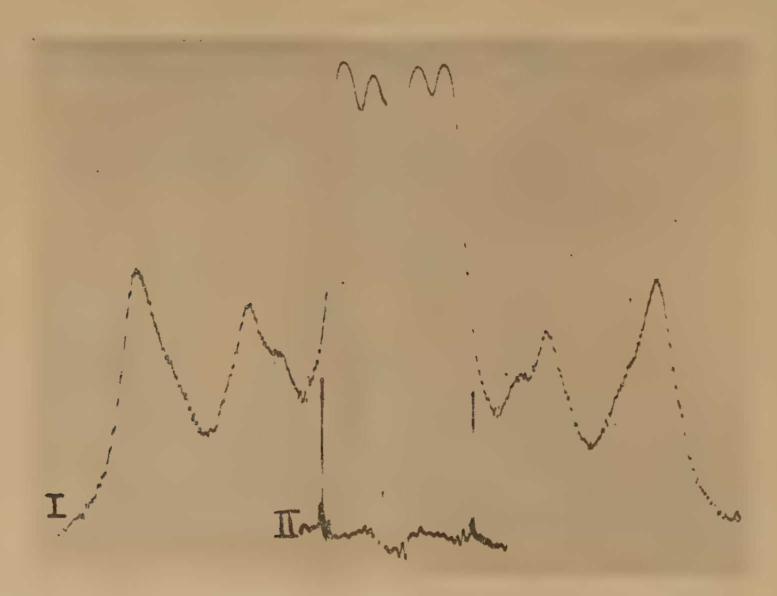
Spectrographe « Seemann ».

Nº de la raie.	Å.	Intensité.
1..........	31,8	F
2..........	14,7	TF
4..........	5,26	F
5..........	4,48	*f*
6..........	3,82	*f*
7..........	3,47	*f*
8..........	3,13	F

Spectrographe « Muller ».

Nº de la raie.	Å.	Intensité.
1..........	32,15	F
2..........	14,8	TF
3..........	6,18	*tf*
4..........	5,15	*f*
8..........	3,15	F

On constate la présence d'une raie intense à 32 Å. Les mesures effectuées sur chaque cliché étaient faites avec une précision de 1 %, cependant nous avons



Enregistrement d'un cliché obtenu par le spectrographe Muller.
I, montmorillonite H; II, muscovite (raies 002).

pu observer certaines fluctuations de la position et de l'intensité de cette raie pour des plaquettes préparées à partir de suspensions de concentrations différentes.

GÉOLOGIE. — *Affleurements nouveaux du conglomérat de Holz dans le domaine de l'anticlinal de Sarrebruck.* Note (*) de MM. **Nicolas Theobald, Karl Britz** et **Dieter Jung**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le conglomérat de Holz placé à la limite du Westphalien et du Stéphanien, utilisé comme horizon repère, joue un rôle important dans les études tectoniques du bassin houiller sarrois. De récentes observations ont permis de préciser les affleurements du conglomérat de Holz et de découvrir un certain nombre de gisements nouveaux. Dans la présente Note il sera fait état des découvertes permettant de préciser la tectonique de l'anticlinal de Sarrebruck.

1. *Région Est de Wiebelskirchen.* — Le conglomérat de Holz est exploité 100 m à l'Ouest de la cote 295 au lieudit « Im Allenfeld », plongeant de 10° vers le Nord-Nord-Ouest. Une faille SE-NW sépare le compartiment « Im Allenfeld » de celui d'« in der Vogelsbach », où le conglomérat de Holz affleure dans le talus bordant la rivière Oster.

2. *Région Est de Landsweiler.* — Le conglomérat de Holz affleure à la sortie Est de Landsweiler dans la tranchée de la voie ferrée à l'Ouest du pont de la route allant à la fosse Kohlwald. Il plonge de 10 à 15° vers le Nord-Nord-Ouest. Il est limité par une faille WSW-ENE. Le conglomérat de Holz se suit en direction Est vers la cote 282,8. Il est exploité vers l'altitude 300 à 200 m au Nord-Est du pont.

Une faille de direction NNW-SSE sépare le conglomérat de Holz de ce compartiment d'un autre compartiment situé au Nord-Est où le conglomérat de Holz affleure vers l'altitude 320, sur le rebord au Nord de la route allant à la fosse Kohlwald.

Plus près de Landsweiler, le conglomérat de Holz forme le soubassement du terrain de sports Bruchenkopf. A l'angle Sud-Ouest de la butte il accuse un pendage de 15-20° vers le Nord-Nord-Est. Mais au Sud-Est de la piscine le pendage est de quelques degrés seulement. Une faille SE-NW passant le long du bord Ouest du terrain de sports doit séparer les deux compartiments. Une autre faille NS passe vers l'extrémité de la tranchée du chemin de fer, où le conglomérat de Holz butte contre le Westphalien.

3. *Merchweiler.* — A l'Est de Merchweiler, le conglomérat de Holz affleure en plusieurs points, depuis le lieudit Scheidt (cote 355) par la cote 358,4 jusqu'à la cote 367, plongeant de 22° vers le Nord-Nord-Ouest. De là il se poursuit jusqu'au contact de la faille Fischbach à la sortie Sud de Merchweiler. Le conglomérat figuré sur la feuille au 1/25 000 d'Illingen vers la cote 388 est en réalité le conglomérat d'Eilert.

(*) Séance du 23 avril 1951.

4. *Secteur de Holz.* — Le conglomérat de Holz est bien développé de Göttelborn à Güchenbach en passant par la localité type de Holz. La feuille 1/25 000 signale par erreur le conglomérat au Wackenhubel au Sud-Est de Holz. Il s'agit en réalité du conglomérat d'Eilert. Ce conglomérat est en effet interstratifié dans le Westphalien que l'on peut observer au toit du conglomérat dans les anciens abris à 50 m au Nord-Est du Rosenhaus.

5. *Riegelsberg.* — A l'Est du Lampennest le conglomérat de Holz est découpé par plusieurs failles.

Au centre de Riegelsberg il affleure à l'altitude 334 au lieudit « In der Bockweid » et se suit vers l'angle Sud-Est du terrain de sports où il disparaît sous la couverture triasique.

Le conglomérat d'Eilert apparaît près de la brasserie de Riegelsberg, à l'endroit où la carte géologique au 1/25 000 (Saarbrücken) figure le conglomérat de Holz.

6. *De Ritterstrasse à Völklingen.* — Le conglomérat de Holz affleure le long de la route suivant le flanc Sud-Est du Hohberg de Ritterstrasse à Obervölklingen. A partir de la cote 297,2 il se suit en direction Sud-Ouest sur une distance de 300 m environ. Il disparaît sous le grès du Trias inférieur. Son pendage vers le Sud-Ouest est très accusé. Il réapparaît sur le flanc Ouest du Hohberg dans le Kollertal où il couvre de larges espaces depuis le bois de Phuhlbusch au Nord jusqu'à la cote 239,8 à 1 km au Sud-Est du puits Anna. Il descend vers la Wackenmühle et jusqu'au niveau du ruisseau. Il apparaît sur la rive droite du ruisseau et se suit vers le Sud jusqu'à l'usine des eaux de Völklingen où il disparaît contre une faille E-W séparant la butte 239,8 portant le conglomérat de Holz et la butte 228,8 portant le grès vosgien. La faille de la Sarre passe à environ 100 m plus au Sud.

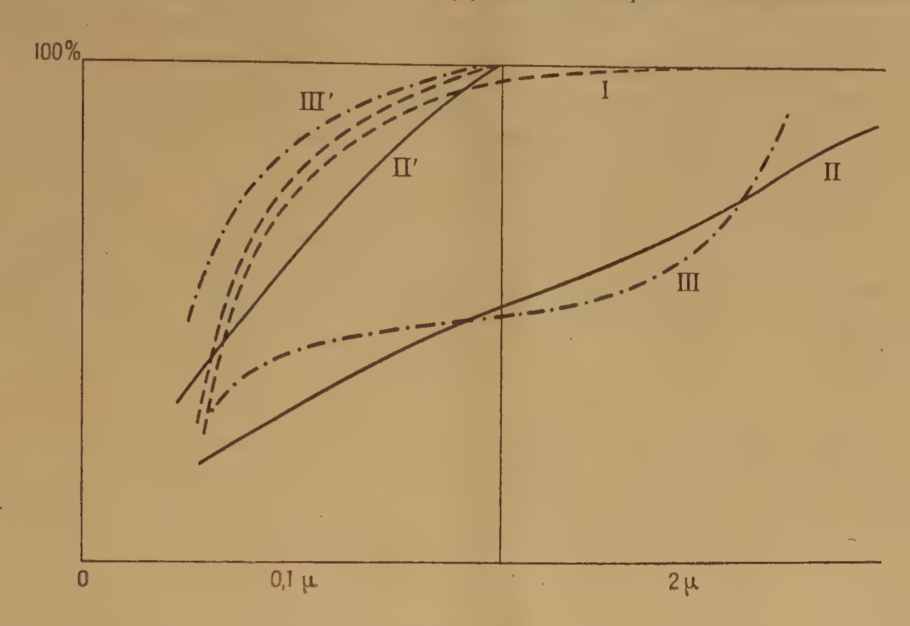
GÉOLOGIE. — *Sur certaines anomalies granulométriques apparentes des roches argileuses et leur interprétation géologique.* Note (*) de MM. **André Rivière**, **Claude Sallé** et Mlle **Solange Vernhet**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La fraction fine des roches argileuses à granulométrie hétérogène est souvent beaucoup plus riche en ultra-fins que la fraction correspondante des argiles les plus pures appartenant aux mêmes ensembles géologiques. Cette anomalie apparente s'explique facilement par la différence des modes de dépôt. Conséquences géologiques.

Au cours d'études granulométriques ayant porté sur des centaines de sédiments argileux, nous avons constaté que les échantillons comportant une fraction granulométrique grossière et moyenne importante (sable et silt) présentent presque toujours une fraction précolloïdale et colloïdale

(*) Séance du 7 mai 1951.

beaucoup plus fine que celle de la fraction correspondante des roches argileuses les mieux lévigées naturellement du même ensemble géologique (*fig.* 1, courbes granulométriques cumulatives totales I et III, courbes granulométriques des seules fractions fines I′ et III′, coordonnées semi-logarithmiques). Les courbes de type III indiquent une absence de clas-



sement qui ne peut guère s'expliquer autrement qu'en admettant qu'elles correspondent à des sédiments dont la formation résulte d'un déséquilibre entre la charge transportée par le milieu formateur et la compétence résultant de sa turbulence et qu'elle se fait par un mécanisme statistique d'échange. Au contraire, les courbes du type I témoignent d'un classement très marqué, permettant de supposer que le dépôt du sédiment est en grande partie conditionné par des phénomènes de décantation en eaux non turbulentes. On comprend que, dans ces conditions, le plus lent déplacement des eaux ait pour conséquence un entraînement différentiel des particules les plus fines, entraînement différentiel qui n'a pas lieu lorsque la sédimentation résulte d'un échange statistique comme dans le premier cas (eaux turbulentes). L'appauvrissement relatif en ultra-fins des sédiments argileux, naturellement les mieux lévigés, est ainsi facilement expliquée. Les cas envisagés ici sont d'ailleurs des cas extrêmes et beaucoup de sédiments naturels ont une composition granulométrique intermédiaire (courbes du type II) dont l'interprétation, à la lumière des notions qui viennent d'être exposées, ne présentera aucune difficulté. On comprendra ainsi facilement pourquoi, dans certaines circonstances, les dépôts centraux des bassins de sédimentation peuvent à l'occasion, et surtout lorsque la fraction « argileuse » du sédiment est seule considérée, présenter une granu-

lométrie en apparence moins fine que celle des sédiments de bordure déposés principalement en régime turbulent, par rupture d'équilibre entre la charge et la capacité de transport du milieu formateur. La diminution de la proportion des ultra-fins dans ces sédiments n'impliquera donc pas nécessairement des phénomènes de néogenèse ou d'accroissement des particules (ceux-ci restant d'ailleurs toujours possibles, mais devant être justifiés par d'autres arguments).

On remarquera enfin que la présence d'argiles dont la granulométrie se rapproche du type I implique un milieu dans lequel la suspension argileuse était au moins partiellement défloculée, c'est-à-dire, dans le cas le plus général, un milieu pauvre en ions bivalents ou un milieu dans lequel la floculation se trouvait plus ou moins paralysée par la présence d'un colloïde naturel protecteur (par exemple par des matières humiques). Cette interprétation est souvent confirmée par la pureté et le pH acide des argiles ainsi déposées.

GÉOLOGIE. — *Position du falun de Saubrigues (Landes) dans l'échelle stratigraphique.* Note (*) de MM. **Michel Vigneaux** et **André Magne**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Une étude approfondie des faunes malacologique et bryozoologique de Saubrigues nous a récemment permis de reconnaître leurs affinités avec le Burdigalien, tel que nous le connaissons à Saint-Paul-lès-Dax (Landes) et à Léognan (Gironde), avec cependant un certain nombre de formes particulières dues à des conditions bathymétriques différentes ([1]); seule une preuve stratigraphique nous manquait pour classer définitivement ce gisement. Preuve que nous possédons aujourd'hui, grâce au sondage exécuté en 1938 à Morcenx [coupe publiée par F. Daguin ([2])].

A la profondeur de 90 m jusqu'à 112 m, nous avons pu déterminer une faune typiquement helvétienne (sur 52 espèces qui toutes existent dans l'Helvétien d'Aquitaine, 32 sont cantonnées dans cet étage), au-dessous de laquelle (à partir de 120 m), apparaissent les fossiles burdigaliens; ces derniers sont accompagnés de formes connues seulement à Saubrigues et en proportion de plus en plus grande à mesure que l'on descend dans le sondage, pour atteindre leur maximum entre 160 et 195 m (de 120 à 160 m, 8 espèces ne sont connues qu'à Saubrigues et 58 % y existent; par contre de 160 à 195 m, 21 sont spéciales à ce gisement et le pourcentage de celles s'y rencontrant passe à 80 %); plus bas les espèces de Saubrigues

(*) Séance du 7 mai 1951.

([1]) *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1948 p. 293.

([2]) *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 44, n° 212, 1943, p. 241-252.

disparaissent et nous n'avons plus qu'une faune burdigalienne type jusqu'à la fin du sondage, soit 236 m.

L'étude stratigraphique de ce sondage permet donc de reconnaître que la faune de Saubrigues, étant située au-dessous de formations helvétiennes indiscutables, et au milieu d'horizons typiquement burdigaliens, ne peut être classée dans le Tortonien comme le faisaient les anciens auteurs; de plus la présence parmi elles d'un certain nombre de formes rencontrées seulement dans le gisement de Léognan (type du Burdigalien) ne permet pas d'en faire un étage particulier; il s'agit, ainsi que nous l'avons précédemment admis, d'un faciès plus profond que le Burdigalien classique.

GÉOLOGIE. — *Sur la constitution géologique des régions de Mananara et Marotandrano* (*Côte Nord-Est de Madagascar*). Note (*) de M. **Jean Aurouze**, transmise par M. Henri Besairie.

Le lever de reconnaissance au 1/200 000, effectué au cours de la campagne 1950 du Bureau géologique de Madagascar, de la région comprise entre le méridien du lac Alaotra et la côte Est de l'Ile, entre les parallèles de la pointe à Larrée et de l'entrée de la baie d'Antongil, permet de donner des renseignements géologiques sur cette partie de l'Ile, couverte en majeure partie par la forêt dense, très mal connue jusqu'ici.

On distingue d'Est en Ouest les unités géologiques suivantes :

1° Sur la côte, le massif granitique d'Antongil;

2° Plus à l'Ouest un ensemble de migmatites;

3° Dans la région Ouest de nos levers, un ensemble leptynitique.

Le massif d'Antongil, qui constitue tout le pourtour de la baie s'étend le long de la côte, avec une largeur atteignant 50 km; il comprend des granites monzonitiques et akéritiques, généralement porphyroïdes, à épidote secondaire fréquente, souvent fortement écrasés. Le massif contient de très nombreux septa minces de roches épi et méso-métamorphiques : chloritoschistes, amphibolites à trémolite-actinote (localisées dans une zone allongée Nord-Est-Sud-Ouest, à l'Ouest de la basse Mananara), micaschistes, amphibolites à hornblende, quartzites passant à des leptynites schisteuses et à des gneiss à amphibole; l'épidote est abondante; le disthène, bien développé dans les chloritoschistes et micaschistes, paraît correspondre à des phénomènes de contact. De nombreux dykes de diorites et gabbros à facies diabasique traversent le massif ainsi que les migmatites situées plus à l'Ouest.

Les *migmatites* sont de deux types. Des embréchites, généralement lit par lit à biotite et hornblende, contenant encore des bancs amphiboliques intacts, forment toute la région centrale de la zone étudiée; vers le Sud-Ouest elles

(*) Séance du 2 avril 1951.

passent presque sans transition au granite migmatitique de la Lomakana, monzonitique et porphyroïde, sans épidote. La couverture latéritique cache leur contact avec les migmatites schisteuses de Marotandrano, intermédiaires entre diadysites et embréchites, constituées par l'alternance de lits aplitiques ou ortholeptynitiques et de lits micacés, amphiboliques ou pyroxéniques légèrement imbibés. Dans la même région on trouve des bancs interstratifiés de cipolins, parapyroxénites et grenatites; des filons granitiques occupent les fractures principales.

Les *leptynites* qui forment à l'Ouest les chaînes du Beanana et leurs annexes sont certainement également d'origine migmatitique, mais il est généralement impossible de séparer l'apport de la trame dans ces roches essentiellement quartzo-feldspathiques. Localement, mais fréquemment, la présence de minéraux ferromagnésiens (principalement l'hypersthène) donne à ces roches le facies malgachitique.

La *tectonique* est simple au Nord; la direction de schistosité cristallophyllienne y est subméridienne avec des pendages faibles à l'Est, devenant plus forts vers Marotandrano; un large bombement anticlinal au centre, correspond aux affleurements de granite migmatiques; vers l'Ouest les pendages sont uniformément Ouest. Au Sud de la Somianina, les directions deviennent nettement Est-Ouest dans les embréchites; les pendages sont forts et de sens variables. A l'Ouest, les leptynites, normalement intercalées dans les migmatites schisteuses, plongent comme elles régulièrement vers l'Ouest.

Des failles nombreuses Nord-Sud existent dans les leptynites, et un important système de décrochements, de direction Nord-Ouest-Sud-Est a fortement décalé leur partie Nord (Massif de Mangeny), par rapport aux chaînes du Beanana. Le massif d'Antongil présente une série de fractures Nord-Nord-Est, souvent soulignées par des dykes doléritiques.

L'étude des stades d'érosion montre que la région, après avoir basculé vers l'Ouest, s'est redressée jusqu'aujourd'hui, ce mouvement étant accompagné d'une surrection d'ensemble.

En ce qui concerne la *géologie appliquée*, la région n'a guère fourni d'indications intéressantes ; le graphite, présent dans les leptynites et les embréchites serait digne d'une prospection attentive ; les ressources hydrauliques sont importantes, mais non utilisables actuellement.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la genèse des kaolins de Plémet* (*Côtes du Nord*). Note de M. **Jean Nicolas**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Une étude générale des kaolins français, entreprise depuis plusieurs années, m'a donné l'occasion d'observer particulièrement, parmi les gîtes situés autour de Plémet, un gisement actuellement exploité. Il est situé au voisinage du hameau du Patoger; il est orienté NNE-SSW.

A la suite des mouvements tectoniques accusés par le granite à mica noir, des aplites se sont mises en place. Puis, se frayant un chemin à travers les fissures existantes, des fluides d'origine profonde, issus du magma, ont transformé sur leur passage, non seulement le granite à mica noir, mais aussi l'aplite. La manifestation de ces phénomènes tardifs se traduit, en plus de la kaolinisation, par la présence d'un réseau de filonnets de quartz associé à des veines de pyrite et de marcassite.

L'examen pétrographique du granite révèle l'existence dans la roche d'un broyage suivi d'une recristallisation. De gros éléments ovoïdes, entourés des produits de trituration de leurs bords, sont cimentés par une fine mosaïque quartzeuse. Les feldspaths sont l'orthose, le microcline et l'oligoclase à 20 % d'anorthite environ. Les paramètres magmatiques sont les suivants : 1, 3, (2) 3, 2 (3) ortho/plag = 0,9, ce qui nous permet de rapporter la roche au magma monzonitique.

L'examen de l'aplite ne révèle, au contraire, aucune trace d'écrasement. On remarque, en outre, la présence d'un quartz automorphe, l'existence d'orthose à inclusions pœcilitiques de quartz et d'oligoclase à 20 % d'anorthite environ. On ne trouve aucune trace de mica. Les paramètres magmatiques sont les suivants : 1, 3, 1 (2), 4', 4 (5) ortho/plag = 0,17 ce qui nous conduit à classer la roche dans la catégorie des granites akéritiques. Par endroits, cette aplite passe à une roche dans laquelle la taille des grains atteint celle d'un granite normal.

L'étude microscopique des roches kaolinisées met en évidence les phénomènes suivants : 1° dans le granite à biotite : *a.* corrosion des quartz et formation, à la place de ceux-ci, de kaolinite; *b.* Formation au détriment des feldspaths de deux sortes de phyllites, l'une étant de la kaolinite typique disposée en vermicules ou allongée suivant *p*, l'autre de même forme mais de réfringence et de biréfringence nettement plus élevées, sans atteindre cependant celles d'une vraie séricite. Il s'agit vraisemblablement ici des hydromicas, décrits par Galpin (1), terme intermédiaire beaucoup moins riche en potasse et plus riche en eau qu'une séricite. Ces deux types de phyllites ont une extinction droite et un signe d'allongement positif. On constate également la disparition totale de la biotite. 2° Dans l'aplite : *a.* corrosion intense des quartz dont la plupart ont disparu. On ne retrouve plus aucune trace discernable de feldspath, la seule phyllite visible est une kaolinite peu biréfringente, très souvent en cristaux enroulés sur eux-mêmes; on ne distingue pas d'hydromicas; *b.* l'apparition en grande quantité de cristaux disséminés de marcassite et de rutile. L'analyse chimique souligne cette apparition de marcassite (5 %) et de rutile (5 %)

---

(1) *Trans. Ann. Céram. Soc.*, **14**, 1912, p. 307.

inexistants dans l'aplite saine, alors que, dans la roche résultant de l'altération du granite à biotite, on ne retrouve ni l'un ni l'autre. C'est d'ailleurs uniquement dans l'aplite altérée qu'on retrouve la marcassite en gros amas diffus, quelquefois associée à un quartz laiteux ; elle est très fraîche et l'étude des sections polies révèle la présence d'une association pyrite-marcassite.

L'étude des filonnets quartzeux par les méthodes de G. Deicha ([2]) a permis de mettre en évidence, par écrasement, la présence de gaz sous pression . L'examen de frottis, à des grossissements variant de 1000 à 2 000, a révélé l'existence de trois types d'inclusions : *a*. les premières à gros libelles probablement constitués par du gaz sous pression; *b*. les secondes, à gros libelles également, sont des inclusions purement aqueuses; *c*. les troisièmes à libelles plus petits, sont d'origine nettement secondaire. Elles sont également aqueuses et sont alignées dans les fissures. Nous retrouvons ces inclusions secondaires dans les quartz des roches kaolinisées. C'est donc l'exemple du passage, dans un même filon, de l'activité pneumatolytique à l'activité hydrothermale. Les inclusions alignées correspondent à une phase hydrothermale ultérieure de plus basse température. En appliquant les méthodes d'Ingerson ([3]), il est possible de se faire une idée de la température des solutions aqueuses : 300 à 350° environ pour les inclusions à gros libelles (type *b*) et 150° à 200° environ pour les inclusions alignées (type *c*).

La localisation restreinte du gîte, l'existence tout autour de roches très saines, parfois légèrement arénisées en surface, mais non kaolinisées, la présence de l'aplite nous permettent de penser que la kaolinisation est en relation avec des phénomènes d'origine profonde. La seule présence de marcassite-pyrite fraîche dans la zone de kaolinisation la plus intense, nous empêche de faire intervenir toute action des eaux de surface. La présence simultanée d'hydromica et de kaolinite dans le granite à biotite nous permet d'évoquer des variations dans le pH des solutions. La formation d'hydromica correspond vraisemblablement à une solution de pH alcalin ou voisin de la neutralité, et de température assez élevée, supérieure à 350° d'après Gruner ([4]); celle de kaolinite et de marcassite à une solution nettement acide et de température inférieure à 350°. La formation de marcassite au lieu de pyrite étant une fonction linéaire de l'acidité finale de la solution; et, pour une solution de pH donné, le dépôt de pyrite croissant avec la température (Allen) ([5]).

([2]) *Cahiers géol. de Thoiry*, n° 2, 1950.
([3]) *Amer. Mineral.*, 32, 1947, p. 375.
([4]) *Econom. Géol.*, 39, 1944, p. 578.
([5]) Allen, Grenshaw, Johnston, *Ann. Journ. Sc.*, 33, 1912, p. 169.

Nous pouvons noter que les observations de terrain et les études en laboratoire (en particulier sur les quartz) nous permettent des recoupements intéressants avec les données expérimentales fournies par l'étude de l'altération des feldspaths par voie aqueuse.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le comportement possible de la chlorophylle dans la photosynthèse.* Note de M. **Eugène Roux**, présentée par M. Albert Demolon.

Cette Note a pour but de dégager certaines relations susceptibles d'exister entre la synthèse de la chlorophylle, d'une part, et le phénomène de photosynthèse proprement dit d'autre part.

Depuis les travaux de Kostytschew ([1]), on sait que le quotient CO_2 absorbé/CO_2 dégagé dans la photosynthèse varie avec le temps, pour des plantes qui, après avoir été longtemps placées à l'obscurité, sont exposées à la lumière solaire : au début de l'éclairement, ce quotient est très supérieur à l'unité, 1/3 du CO_2 absorbé étant fixé sans dégagement correspondant d'O_2.

Ensuite, d'après Spœhr ([2]), pendant un temps relativement court, il y a légèrement plus d'O_2 libéré que de CO_2 fixé, puis le quotient CO_2 absorbé/CO_2 dégagé augmente lentement pour devenir finalemeut égal à l'unité.

Afin de bien mettre en évidence les phénomènes liés à l'absorption de CO_2 et au dégagement de l'O_2 lors de la photosynthèse, les expériences suivantes ont été faites :

Des feuilles étiolées de maïs ont été exposées à la lumière verte 5500 Å ou à la lumière ultra-violette 3500-4000 Å. On sait que dans ces conditions la photosynthèse ne se fait pas. On a constaté alors un verdissement de la feuille et une absorption concomitante de CO_2. En l'absence de CO_2 dans 'atmosphère où se développe la plante, le verdissement est beaucoup plus lent et est sans doute conditionné par le CO_2 respiratoire : c'est donc que 'absorption de CO_2 est liée à la synthèse de la chlorophylle.

D'autre part, si l'on place des chlorelles dans un milieu peu riche en O_2, on constate, en lumière rouge et en lumière bleue, un dégagement d'O_2 qui est lié à une diminution de la teneur de la culture en chlorophylle.

Il semble donc bien que dans la plante verte normale, il y ait à la fois synthèse et destruction de la chlorophylle; la résultante de ces deux processus, qui sont certainement liés par un équilibre physico chimique, constitue la photosynthèse.

([1]) *Studien über Photosynthese. Das Verhältnis* CO_2/O_2 *bei der Kohlensaure assimilation* (*Ber. bot. Ges.*, 39, 1921, 319-328). *Bot. Abstr.* 12, 1921, p. 744.

([2]) *Photosynthesis Chemical Catalog Company Inc.*, New-York, 1926, p. 393.

La synthèse de la chlorophylle, liée à l'absorption de CO_2, se fait grâce à l'énergie électro magnétique apportée par les rayons lumineux dont la longueur d'onde est comprise entre 3200 et 6800 Å. Elle nécessite aussi la présence de glucides, d'O_2 et de certaines formes d'azote.

La destruction de la chlorophylle est favorisée par les seules radiations bleues et rouges du spectre visible; elle a pour conséquence la libération d'O_2, la formation de glucides et probablement aussi de certains composés azotés.

Ces observations autorisent à penser que la chlorophylle participe au métabolisme général de la plante verte.

AGRONOMIE. — *Action du froid, de la prégermination et des hormones sur le développement de tubercules de semence de pommes de terre.* Note (*) de MM. **Albert Guillaume** et **Abdel Rowehy**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans nos recherches, nous sommes partis de l'hypothèse émise par R. David (1943) : sous l'influence du froid (chambre froide), il se produit dans les tubercules une accumulation de sucres qui disparaît lors de la prégermination : ces sucres doivent alors être utilisés pour la formation de bourgeons et peut-être d'*hormones* de tubérisation qui agiraient favorablement dans la suite.

La macération des tubercules a été effectuée dans des solutions : d'hormones végétales, exemple acide naphtalène acétique à différentes doses : A à 0,13 %; B à 0,21 %; C à 0,45 %; d'hormones animales, solution aqueuse de thyroxine à 2 ‰ mg; de vitamine A (carotène) en solution huileuse.

Des lots d'une dizaine de kilogrammes de tubercules (plants sélectionnés, variété Bintje), préalablement soumis, soit à la chambre froide (3 mois) et à la prégermination (1 mois) : + F + L (lot 1), soit seulement à l'une ou à l'autre : + F (lot 2); + L (lot 3) et un lot témoin sortant de la cave : — F — L (lot 4), ont été plantés en plein champ, ainsi que d'autres lots semblables, mais hormonés.

Teneurs en sucres dans les tubercules non hormonés. — Après 3 mois en chambre froide, la teneur en sucre total qui, au départ, était de 0,28 %, a atteint 1,51 g — après prégermination 0,60 (0,92 dans les germes, 0,28 dans le tubercule (lot 1 et 2) — 0,36 germes, contre 0,10 tubercules (lot 3). A la sortie de la cave pour la plantation (6 avril) 0,208 % (graphique n° 1).

Développement de la plante provenant de tubercules hormonés et non hormonés. — Germination : lot C, soumis à l'action de l'hormone végétale; avance de 4-5 jours.

(*) Séance du 30 avril 1951.

Vigueur de la plante : tubercules soumis à la chambre froide : vigueur plus grande, développement plus rapide, maturité plus précoce, d'une semaine, floraison en avance.

1. *Récolte provenant de tubercules non hormonés* (graphique n° 2). — Le traitement : + F + L a donné le poids moyen de tubercules par pied le plus élevé : (621 contre 460), un nombre de tubercules par pied plus élevé d'un quart; la prégermination sans action du froid : + L, un accroissement de rendement de 27 % par rapport au lot non traité : (584 contre 460), l'action du froid seul, un excédent de 8 % : 497 contre 460.

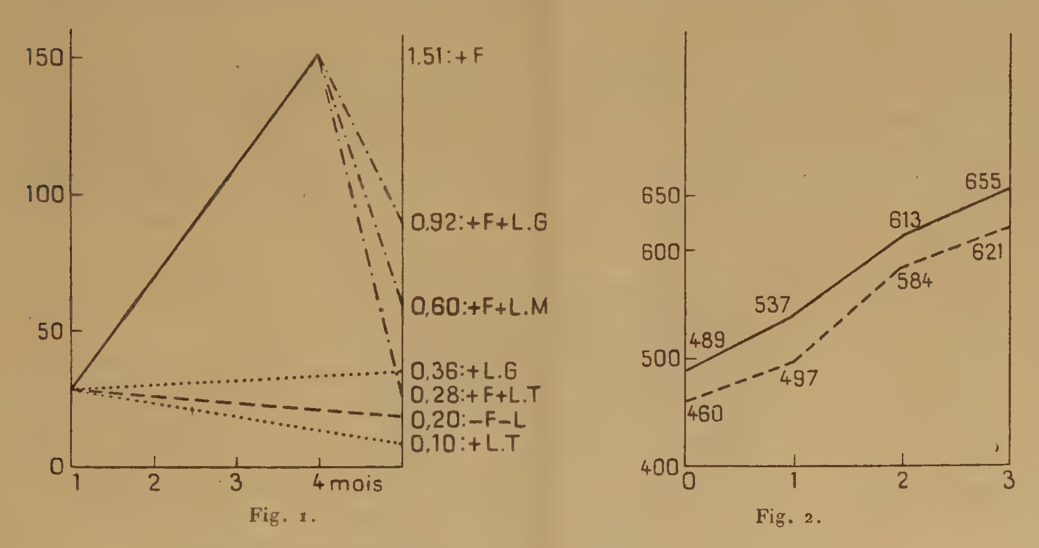


Fig. 1. — *Variations de teneur en sucre au cours du traitement.*
Chambre froide ———— Prégermination . . . .
Chambre froide et prégermination — • — • — • — Lot non traité - - - - - - - - -

Fig. 2. — *Variations de rendement* (poids moyen de tubercules par pied) *au cours des traitements.*
Hormonés ———— *Non hormonés* - - - - - - - - -
0 = — F — L; 1 = + F; 2 = + L; 3 = + F + L.

La prégermination l'emporte donc sur l'action du froid, mais l'association des deux donne une augmentation totale de rendement par pied de 35 %, fait déjà signalé par M. Piettre, R. David, A. Gerber.

2. *Récolte provenant de tubercules hormonés* (graphique n° 2). — Les lots traités à l'hormone végétale C donnent un excédent de rendement de 6 %. Il résulte des essais faits par nous en 1949-1950 qu'en chambre froide à + 3° les tubercules conservés pendant plusieurs mois perdent peu de leur poids, la teneur en matières sucrées s'élève progressivement. S'il y a prégermination après activation, les sucres se concentrent dans les germes.

L'activation par le froid, la prégermination, l'hormonisation (hormone végétale, lot C) donnent une germination plus avancée, une plante plus vigoureuse, une évolution plus rapide, d'où une récolte plus précoce.

L'association : activation en chambre froide + 3°, prégermination donne un rendement en tubercules plus élevé de 35 %, ce qui confirme les résultats déjà obtenus. L'action de l'hormone végétale seule, constitue un fait nouveau, elle est assez faible; associée aux deux autres actions, elle conduit à une augmentation globale de production très appréciable (41 %).

BIOLOGIE. — *Influence de la thyroxine sur la vitellogénèse de la phase de grand accroissement des follicules.* Note de M. **Jean Clavert**, transmise par M. Robert Courrier.

De profondes modifications sanguines s'opèrent chez les Oiseaux pendant la période de ponte. On observe en effet un accroissement considérable et rapide du taux sanguin des lipides, des protéines totales, des phosphoprotéines, du calcium, du phosphore. Nous avons considéré que ces hyperlipémies, hyperprotéinémies, hypercalcémies et hyperphosphorémies représentaient des « réserves avancées » immédiatement utilisables.

L'injection d'hormone femelle permet la réalisation de modifications absolument superposables.

Fleischmann et Fried (1945), puis Riddle, Hollander, Mc Donald, Lahr et Smith, 1945, Common, Bolton et Rutledge, 1948, ont montré que les actions hyperlipémiantes, hyperprotéinémiantes, hypercalcémiantes et hyperphosphorémiantes de la folliculine sont partiellement ou totalement supprimées par l'injection simultanée de thyroxine. La thyroxine supprime donc les réserves sanguines de lipides, de protéines, de calcium et de phosphore. Dans ces conditions, comment s'opère la phase de grand accroissement des follicules?

Les injections de gonadotrophine sérique déterminent chez les oiseaux, la croissance rapide de nombreux follicules (Olson et Bullis, 1942, Philips 1943). Nous avons donc injecté cinq Pigeonnes de 600 U. I : jour de gonadotrophine sérique (Roussel) pendant 4 à 5 jours. Trois ont reçu en outre 1 mg de thyroxine par jour (dose qui neutralise à peu près complètement l'effet de la folliculine sur le sang). Voici les résultats obtenus :

N° Pigeon.	Traitement.	Poids de l'oviducte (g).	Poids de l'ovaire (g).	Protéines sériques (g:l).
473.	600 U. I. gonadotrophine par jour, pendant 5 jours	10,060	5,400	44,4
475.	Id.	13,600	5,800	46,2
474.	600 U. I. gonadotrophine + 1 mg thyroxine : jour pendant 5 jours.	12,850	0,850	26,8
476.	Id	10,500	0,770	20,4
477.	600 U. I. gonadotrophine + 1 mg thyroxine : jour pendant 4 jours.	6,100	0,650	25,6

De l'examen de ce tableau, il ressort que :

1° Chez les témoins, les injections de gonadotrophine sérique déterminent la croissance rapide (phase de grand accroissement) de plusieurs follicules (sept dans un cas, quatre dans l'autre).

2° *L'injection simultanée de thyroxine* empêche la croissance des follicules; aucun ne dépasse la taille de 4 mm, considérée chez le Pigeon comme la taille au delà de laquelle le follicule est en phase de grand accroissement.

3° *Les oviductes* des animaux injectés ou non de thyroxine ont répondu de façon à peu près similaire aux injections de gonadotrophine. On peut en déduire que la sécrétion d'hormone femelle par l'ovaire, stimulée par la gonadotrophine, n'est pas modifiée par la thyroxine.

4° *Les protéines sanguines* chez les animaux injectés simultanément de tyroxine et de gonadotrophine sont restées au voisinage de la normale qui est de 23 à 25 g/l chez les Pigeons, tandis qu'elles ont fortement augmenté chez les témoins.



1. Ovaire et oviducte du Pigeon P 473, injecté de 600 u. i. de gonadotrophine sérique (Roussel) par jour pendant 5 jours. — 2. Ovaire et oviducte du Pigeon P 474, injecté de 600 u. i. de gonadotrophine sérique, plus 1 mg de thyroxine par jour pendant 5 jours. Dans ce cas, l'oviducte s'est développé exactement comme celui du témoin P 473, mais les follicules ne présentent aucun accroissement notable. (Gross. 0,8.)

Ces résultats sont en accord avec les constatations de Asmundson et Pinsky (1935), qui ont déjà signalé que la poudre de tyroxine donnée aux poules diminue le volume des œufs. La tyroxine ne réduit pas le fonctionnement ovarien, comme l'atteste la croissance normale de l'oviducte, mais elle supprime les modifications sanguines. Il semble qu'en l'absence de ces réserves

sanguines, la vitellogenèse de la phase de grand accroissement des follicules ne soit plus capable de s'effectuer.

Résumé. — Les injections de gonadotrophine sérique déterminent chez la Pigeonne la phase de grand accroissement de nombreux follicules. Des injections simultanées de doses adéquates de thyroxine s'opposent au développement de ces follicules. Or, comme l'ont montré plusieurs auteurs, la tyroxine, sans toucher la fonction ovarienne, empêche les importantes modifications sanguines qui accompagnent l'entrée en activité de l'ovaire. *La suppression de ces modifications sanguines paraît être la cause de cette absence de phase de grand accroissement des follicules*, chez les animaux injectés de gonadotrophine et de thyroxine.

ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Action de la température initiale d'incubation sur la diapause embryonnaire du Criquet migrateur des Landes.* Note (*) de M. **Jean-René Le Berre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Afin d'élever au laboratoire le Criquet migrateur des Landes (*Locusta migratoria* sub. sp. *gallica* Rem.) nous avons été amené à étudier spécialement le problème de la diapause embryonnaire caractéristique de cette sous-espèce.

La coexistence possible, dans la Gironde, d'une forme à diapause [1] et d'une forme sans diapause [2], nous a obligé de suivre la descendance de la population de Criquets, récoltés à Andernos (Gironde) en août 1948, pendant plusieurs générations successives, en vue d'obtenir un matériel biologique aussi homogène que possible.

Au cours de ces élevages, nous avons pu observer que la facilité avec laquelle la diapause embryonnaire était éliminée, dépendait, entre autres facteurs, de la température qui avait agi sur les œufs, immédiatement après la ponte [3]. Une série d'expériences a donc été entreprise pour préciser ce phénomène. Environ 2 000 œufs ont été utilisés, constituant une partie de la cinquième génération de trois lignées strictement à diapause (chaque expérience a, de ce fait, été effectuée sur trois lots séparés.

Quelques conclusions peuvent, dès maintenant, être formulées, à la suite des résultats obtenus dont nous rapportons ci-dessous l'essentiel.

1° Tandis que le développement embryonnaire de la forme sans diapause s'effectue en 13 jours à 33° C, 23 jours à 25° C, 40 jours à 20° C et 140 jours à 16° C, les groupes d'œufs utilisés dans les expériences que nous relatons

---

(*) Séance du 30 avril 1951.

(1) G. Remaudière, *Rev. Path. vég. et entom. agr. France*, 23, 1948, p. 25-34.

(2) Roehrich, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1116.

(3) *Diplôme d'études supérieures*, Fac. des Sc., Paris.

ne donnent aucune éclosion après 150 jours d'incubation à ces mêmes températures ([4]). L'étude de ces œufs à la loupe binoculaire, débarrassés de leur chorion, selon la technique d'E. Slifer ([5]), montre les embryons bloqués au stade précédant immédiatement la blastocinèse. Cette première constatation prouve que les œufs de la cinquième génération appartenant aux trois lignées isolées sont, dans leur totalité, caractérisés par la présence d'une diapause conditionnée par des facteurs internes.

2° Les œufs à diapause ayant été soumis immédiatement après la ponte, à une incubation préliminaire d'une durée de 60 jours à 25° C (exp. A); 21° C (exp. B); 17° C (exp. C); 12° C (exp. D); 8° C (exp. E), sont ensuite placés directement à 33° C, après étude du stade embryonnaire atteint dans chacun de ces cinq cas.

En D et E, les températures étant inférieures au zéro de développement (voisin de 14° C), aucune embryogenèse ne s'amorce. A 33° C, les œufs meurent très rapidement, sans commencer leur embryogenèse.

En A, B et C, les embryons sont tous au même stade H et 8 de Steele ([6]). Exposés ensuite à 33° C, les éclosions débutent au 9e jour en B et au 12e jour en C, et se poursuivent respectivement jusqu'aux 11e et 13e jours, dates auxquelles tous les œufs sont éclos. Les groupes d'œufs de l'expérience A montrent les premières éclosions au 14e jour et les émergences se continuent pendant deux à trois mois jusqu'à l'éclosion de tous les œufs.

3° Des lots d'œufs, après avoir été exposés pendant 60 jours à 17° C sont placés, partie à 25° C, partie à 21° C. Dans le premier cas, les éclosions ont lieu entre le 18e et le 20e jour et dans le second cas, entre le 40e et le 50e jour d'incubation. De même, les œufs qui avaient subi un début d'incubation de 60 jours à 21° C éclosent en totalité aux 18e et 19e jours d'incubation à 25° C.

Ces résultats expérimentaux montrent que l'élimination de la diapause est nettement fonction de la température initiale d'incubation, et que l'état de repos, lorsqu'il s'est installé, est étroitement lié aux conditions actuelles du milieu ambiant.

Il semble qu'une première exposition de 60 jours à 21° C et 17° C ait amené les embryons à un stade morphologique et physiologique tel qu'une simple élévation de quelques degrés de la température d'incubation détermine une reprise en masse de l'embryogenèse. L'état de diapause se trouve alors virtuellement éliminé, mais une légère réactivation, par l'élévation de la température d'incubation, paraît nécessaire à la reprise du dévelop-

---

([4]) Nous devons cependant signaler quelques naissances, toujours rares, à 25° C à partir du 120e jour d'incubation.

([5]) *J. Exp. Zool.*, 102, 1946, p. 333-356.

([6]) *Trans. R. Soc. of South Australia*, 65, (2), 1941.

pement. Nous avons, en effet, précisé qu'après un séjour de 150 jours à 17° C et 21° C, les embryons sont toujours en diapause.

Les périodes de 10 jours à 33° C, 18 jours à 25° C, 40 jours à 21° C, qui succèdent à l'incubation initiale de 60 jours à 16° C ou 21° C indiquent que, la diapause étant éliminée, l'embryogenèse s'effectue alors en obéissant, en première approximation, à la loi de Van t'Hoff et Arrhénius.

Cependant, la reprise de l'organogenèse se manifeste par ailleurs, de façon variable suivant les traitements qui ont été imposés aux œufs à diapause immédiatement après la ponte et durant la phase de repos. Un délai de plus ou moins longue durée peut, en effet, exister entre le moment où l'œuf, après avoir été l'objet d'un traitement donné, est placé en incubation à 33° C, et le moment où se situe la reprise d'activité de l'embryon.

Ainsi, la diapause embryonnaire obligatoire qui s'établit indépendamment des conditions du milieu ambiant, n'en est pas moins contrôlée par ces mêmes conditions. La reprise du développement peut s'effectuer en dehors de tout traitement brutal (choc thermique plus ou moins violent et prolongé, ou xylol) lorsque les œufs à diapause ont été soumis dès la ponte, à des températures d'incubation relativement voisines du zéro de développement embryonnaire.

HISTOCHIMIE. — *Analyses quantitatives de la tyrosine et du soufre dans les tissus dentaires*. Note (*) de M. **Charles Bennejeant**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une Note précédente ([1]), fut signalée l'existence de tyrosine et d'acides aminés sulfurés dans l'ivoire des Vertébrés. Mais d'autres tissus dentaires en renferment : le cément, la gelée de l'émail et l'émail néoformé où la teneur organique est voisine de 30 %. Cette dernière teneur varie parallèlement à celle de la tyrosine. Aussi au bout d'un temps assez court, l'émail ne se colore plus par le réactif de Millon, les traces de tyrosine échappant à l'analyse. C'est ainsi que P. Pincus (1938) ayant signalé la présence de tyrosine sur des coques d'émail adulte, insuffisamment débarrasées de leur ivoire, Wellings (*R. S. M.*, 1940) affirma qu'elle était une impureté et O. Kanner (1939), par examen polarographique, montra qu'il en était de même des acides aminés sulfurés.

La teneur en tyrosine et en acides aminés sulfurés dans les divers tissus dentaires est-elle suffisante pour justifier celle de kératines (eukératines à 5 % S, pseudo-kératines à 1-3 % S)? C'est la raison pour laquelle nous avons

(*) Séance du 30 avril 1951.

([1]) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 189.

confié au Laboratoire de Microanalyse organique du C. N. R. S., que dirige M. E. Kahane, leur analyse quantitative.

Tyrosine. — La méthode employée fut celle de Folin et Marenzi, adaptée à de faibles quantités de tyrosine et à un matériel riche en matières minérales. Pour vérifier que cette méthode était applicable aux tissus dentaires, on fit une série d'expériences sur la durée d'hydrolyse (totale en 25 h), les pertes éventuelles en tyrosine et les valeurs à blanc, susceptibles de se produire.

Comme le rapport centésimal en tyrosine fut calculé sur la teneur en matière organique du tissu, ce tissu, broyé au mortier, fut séché à l'étuve à 105° jusqu'à l'obtention d'un poids constant, puis incinéré jusqu'à poids constant. Voici les résultats obtenus :

Désignation.	Mat. organique du tissu sec (%) (Moy. des essais).	Tyrosine dans la mat. organique (%).	% global dans le tissu.
Bos taurus (L.), 4ᵉ mois { Gelée de l'émail M¹	95	2,07	1,97
Bos taurus (L.), 4ᵉ mois { Émail néoformé M¹	29,7	3,00	0,902
Sparus. Vaso-dentine	29,5	1,03	0,30
Cervus elaphus (L.), 6ᵉ mois	29,0	2,6	0,76
Sus domesticus (L.), un an, ivoire	32,85	1,30	0,63
Felis leo (L.), adulte, ivoire	27,45	0,69	0,15
Cément humain adulte	32,9	1,56	0,61
Ivoire » »	25,45	1,49	0,32
Émail » »	3,74	Traces indosables	

Bödecker (1905-1941) ayant décrit une circulation lymphatique dans l'émail adulte, M. Karshan (1930), estimant à 2,5 % la tyrosine de la lymphe, avait calculé que cet équivalent en tyrosine devait correspondre à 0,001 de lymphe pour 500 mg d'émail. O. Kanner (1939) constata que cette estimation ne correspondait pas aux faits, puisqu'au polarographe, on peut déceler 0,0001 % et qu'au-dessous de cette teneur, elle est indosable.

La tyrosine de la matière organique de l'ivoire, si médiocre que soit sa teneur, donne par son altération dans la carie dentaire des dérivés indoliques colorés (Reiss 1938, Deakins 1941), qui permettent de saisir l'oxydo-réduction se produisant : 1° Le début de la carie est le résultat d'une oxydation en milieu alcalin, qui aboutit à une orthoquinone; 2° cette orthoquinone acceptrice d'hydrogène, le reçoit dans sa chaîne latérale, qui s'accole en position méta pour donner un noyau indolique. L'hydrogène provient d'une fermentation glucidique en anaérobiose, secondaire, contemporaine de la cavitation, et acidogène.

Soufre. — Une analyse rapide ayant montré que la teneur en soufre n'atteignait pas 5 %, on eut recours aux microdosages par la méthode de Bürger-Zimmermann. Le tissu dentaire, attaqué en tube scellé par du

potassium, donne un sulfure. On distille l'hydrogène sulfuré en milieu acide dans l'acétate de cadmium et l'on titre iodométriquement. Voici les résultats :

Désignation.		Matière organique du tissu (%).	Soufre dans la matière organique (%).	% global dans le tissu.
Bos taurus, 4e mois.	Gelée de l'émail M1	95	0,76	0,725
	Émail néoformé M1	29,7	0,49	0,145
Sus domesticus, 1 an. Ivoire		32,85	0,44	0,145
Cément humain adulte		32,9	0,33	0,11
Ivoire »		25,45	0,45	0,115
Émail »		3,74	Traces indosables	

La teneur en soufre est trop faible pour qu'une eukératine soit l'unique constituant de la matière organique. En admettant les teneurs en soufre : cystéine 26,45 % ; cystine 26,67 % ; méthionine 21,02 % ; homocystine 23,88 %, en tablant sur 5 % de cystine, nous pourrions admettre 10 % de la matière organique dans l'émail néoformé et 8 % dans l'ivoire humain. Cela nous entraînerait à envisager son existence dans tous les tissus dentaires et non pas dans l'émail seul, comme le laissent croire les conceptions histologiques actuelles.

Dans l'éventualité d'une pseudokératine (cystéine-méthionine 50 % = 25 % S): ivoire humain adulte 1,8 d'acide aminé sulfuré pour 25,45 de matière organique; cément humain adulte 1,32 % dans 32,9 de matière organique; ivoire de *Sus domesticus* 1,76 % pour 32,85 de matière organique; émail néoformé de *Bos taurus* 1,96 % pour 29,7 de matière organique; gelée de l'émail 2,85 % pour 95.

O. Kanner en comparant au polarographe les produits d'hydrolyse d'un cheveu humain et ceux de l'émail adulte a décelé la cystine du cheveu, mais n'a évidemment pas pu en déceler avec l'émail adulte, il aurait fallu des produits d'hydrolyse d'émail néoformé ou d'ivoire. La nature de ces acides aminés sulfurés n'est donc pas résolue.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action du cobalt sur la ribonucléase.* Note de MM. Yoshiaki Miura et Yasuyoshi Nakamura, présentée par M. Maurice Javillier.

Récemment, Lévy, Skutch et Shade [1] ont observé un phénomène paradoxal : le chlorure de cobalt inhiberait la croissance de certaines bactéries tout en provoquant chez elles une accumulation d'acides nucléiques. D'après Caspersson [2] et Brachet [3], les organismes accu-

(1) *Arch. Biochem.*, **24**, 1949, p. 199 et 206.

(2) T. Caspersson et J. Schulz, *Nature*, **142**, 1938, p. 294; **143**, 1939, p. 602.

(3) *Embryologie chimique*, Paris, 1945.

mulent généralement l'acide ribonucléique au moment où les cellules synthétisent leurs protéines. Chez les microbes l'accumulation d'acide ribonucléique se produit pendant la période de latence (Boivin) ([4]). On peut alors imaginer que le cobalt porte son action sur le catabolisme de l'acide ribonucléique. C'est ce que nous montrons ici.

Des Staphylocoques (*St. aureus* 209 P) et des colibacilles (*Esch. coli comm.*), cultivés en bouillon et, au bout d'un certain temps, recueillis par centrifugation (température 2° C), sont lavés deux fois à l'eau froide. La suspension bactérienne est utilisée pour le dosage des acides nucléiques selon Schneider ([5]).

De la ribonucléase pancréatique cristallisée [préparée selon Kunitz ([6])] est utilisée pour la détermination des effets inhibiteurs (selon Klein) ([7]).

Variations du taux des acides nucléiques dans le métabolisme bactérien normal. 1° Il y a accumulation d'acide ribonucléique à la fin de la période de latence, puis diminution subite avant le commencement de la période de multiplication exponentielle.

2° Le taux d'accumulation d'acide ribonucléique est plus grand chez les Coli que chez les Staphylocoques.

Effet du cobalt (Cl_2Co à la dilution 10^{-3}M). — A la phase du taux maximum en acide ribonucléique, celui-ci augmente continuellement et dépasse la valeur maxima des témoins sans cobalt. Nous nous trouvons alors devant deux hypothèses : ou le cobalt excite l'activité cellulaire de synthèse de l'acide ribonucléique, ou le cobalt inhibe la ribonucléase. Or, dans l'étude de l'action de l'acide usnique ([8]), nous avons observé une accumulation élevée et tardive de l'acide ribonucléique dans le milieu contenant l'antibiotique. Ici nous avons mis du cobalt et il se produit ce fait curieux que le taux maximum de l'acide ribonucléique ne change plus, même après 24 h. Comment expliquer ce phénomène ? La seconde hypothèse paraît la plus vraisemblable. Dans les milieux normaux, la décomposition de l'acide ribonucléique dépasse la synthèse. Dans les milieux à antibiotique, la décomposition de l'acide ribonucléique commence juste quand la synthèse finit dans les corps bactériens. Quant au cobalt, il arrête la décomposition de l'acide ribonucléique sans rien changer au taux déjà accumulé.

Pour justifier l'hypothèse nous avons essayé l'action inhibitrice du cobalt sur la ribonucléase cristallisée. Nous avons aussi expérimenté avec :

([4]) A. Boivin, R. Tulasne, R. Vendrely et R. Minck, *Arch. Sc. physiol.*, **1**, 1947, p. 307.

([5]) *J. Biol. Chem.*, **161**, 1945, p. 293.

([6]) *J. Gener. Physiol.*, **24**, 1940, p. 15.

([7]) *Z. Physiol. Ch.*, **218**, 1933, p. 164.

([8]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1710.

chlorure de mercure, sulfates de manganèse, nickel, fer, acide usnique, dihydrostreptomycine.

Les chlorures de cobalt et surtout de mercure (concentration 0,006 M) arrêtent nettement l'action de la ribonucléase. La dihydrostreptomycine et l'acide usnique (concentration 10^{-3} M) ont peu d'action inhibitrice. Les sels de manganèse, fer, nickel n'ont aucun effet [9].

Puisque l'activité de la ribonucléase est bloquée par le cobalt, l'acide ribonucléique accumulé pendant la phase de latence ne saurait être utilisé pour la synthèse des protéines et les bactéries ne sauraient se multiplier dans le milieu.

Le blocage de l'enzyme par le chlorure mercurique laisse à penser que la protéine de la ribonucléase renferme des groupements — SH.

Notre conclusion essentielle est que *le chlorure de cobalt se comporte comme inhibiteur de la ribonucléase*. Celle-ci étant un enzyme important pour la synthèse des protéines microbiennes, les microbes ne se développent pas en sa présence, même lorsque le taux de l'acide nucléique augmente.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification chromatographique et chimique d'une substance fluorescente du sang et du tube de Malpighi de la larve de* Bombyx mori *atteinte de grasserie*. Note de Mme **Andrée Drilhon**, présentée par M. Paul Portier.

Nous avons montré antérieurement la grande variété des acides aminés et des substances fluorescentes du sang et des tubes de Malpighi de la larve de *Bombyx mori* atteinte de grasserie [1].

Outre les substances classiques identifiées précédemment par la méthode chromatographique (acide ptéroylglutamique, fluorescyanine, flavone, flavine) ces larves malades contiennent une substance d'une intense fluorescence jaune, plus abondante dans le sang que dans le tube de Malpighi.

Cet élément nouveau paraît spécifique de la « maladie à polyèdres ». Nous ne l'avons en effet jamais retrouvé dans aucun des autres cas pathologiques étudiés : flacheries, maladies dite du *ver court*, etc.

Cette substance ainsi décelée par la chromatographie de partage se sépare aisément et de façon constante avec les rf suivants : 0,20 dans le phénol ammoniacal; 0,17 dans le mélange de Partridge; 0,08 dans le mélange alcool benzylique-alcool butylique.

La fluorescence qu'elle manifeste paraît avoir des caractères communs

---

(9) Les justifications expérimentales relatives à cette Note et à la précédente (**232**, 1951, p. 1710) paraîtront dans un autre périodique français.

(1) Drilhon, Busnel et Vago, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 360.

avec celle de la soie. Dès 1925 Policard et Paillot (²) avaient montré que les vers à soie deviennent fluorescents vers le 5ᵉ jour du 5ᵉ âge.

Cette fluorescence est localisée à la partie distale de l'appareil séricigène. Quand l'animal a filé la première couche du cocon, le réservoir montre alors une intense fluorescence.

En effet, la chromatographie d'extraits alcooliques de cocons de vers à soie de différentes races montrait l'existence d'une même substance intensément fluorescente en jaune plus abondante dans les cocons verts que dans les cocons blancs, eux-mêmes plus riches que les cocons jaunes. Les chromatogrammes ainsi obtenus présentent les taches suivantes, dans le phénol ammoniacal :

1° une intense fluorescence jaune à rf 0,20;

2° une fluorescence violette due à une ptérine du type fluorescyanine avec un rf 0,50;

3° une tache vert vif due aux flavones du type bombychlorine avec un rf 0,42.

Les travaux de Manunta (³) et Manunta et Jucci (⁴) ont décrit de nombreux pigments de la soie (caroténoïdes, xanthophylles, lutéine, violaxanthine, taraxanthine) pigments qui viennent par la voie parentérale jusqu'aux glandes séricigènes. Mais tous ces corps n'ont ni les mêmes caractères chimiques, ni les mêmes fluorescences, ni les mêmes coefficients de partage dans les différents solvants que le pigment jaune que nous décrivons ici.

Les glucosides des flavones abondants chez les végétaux et de couleur naturellement jaune, se retrouvent dans la soie avec une belle fluorescence verte et par chromatographie avec un rf 0,42.

Donc les principales propriétés physiques du pigment étudié sont les suivantes :

c'est une substance de nature non lipidique (la fluorescence persiste intensément après un traitement à l'éther, éther de pétrole ou benzène);

insoluble dans l'alcool méthylique, la pyridine;

partiellement soluble dans l'eau chaude, la fluorescence ne s'intensifie pas en présence d'ammoniaque;

les solutions sulfuriques et chlorhydriques concentrées atténuent la fluorescence sans la détruire complètement; celle-ci n'est pas influençable par les variations de pH de 4 à 12.

Toutes ces propriétés et les caractères de ce pigment nous permettent de l'attribuer à une tétraoxyflavone. Certains flavonols en présence de

---

(²) *Comptes rendus*, **181**, 1925, p. 378.

(³) *Arch. Zool.*, 23, 1936, Turin, p. 191.

(⁴) *Arch. Zool.*, 23, 1936, Turin, p. 279.

soie ou de papier filtre donnent lieu à une intense fluorescence jaune qui possède les mêmes caractères que celle décrite ci-dessus ([5]).

La maladie à polyèdres amène donc dans le sang et les tubes de Malpighi des insectes une partie importante d'un constituant de la soie. Cette seule présence par sa toxicité constitue une entrave suffisante à l'accomplissement de la métamorphose.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la constitution chimique de l'asiaticoside et notamment de l'acide asiatique* (IV) ([1]). *Sur la nature des* OH *de la fonction glycol*-1.2. Note de Mme **Judith Polonsky**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Description de la préparation et de l'oxydation chromique du monoacétylasiatate de méthyle, ayant la fonction glycol-1.2 libre. La méthylation de l'acide asiatique par le diazométhane ou le sulfate de méthyle donne en plus de l'asiatate de méthyle un monoester-monoéther méthylique F 257°.

L'acide asiatique $C_{30}H_{48}O_5$ ([2]), aglycone de l'asiaticoside ([2]), ([3]) possède une double liaison inerte, trois hydroxyles, dont deux sont en position 1-2 et un carboxyle ([1]), ([2]), ([4]), ([5]).

La présente Note concerne la nature des OH de la fonction glycol-1.2.

1. *Monoacétate*. — Nous avons d'abord cherché à bloquer le troisième OH de l'acide asiatique sous forme d'acétate, tout en laissant libres les OH de la fonction glycol-1.2.

Le monoacétate cherché est obtenu, soit par acétylation partielle de l'asiatate de méthyle (chauffage de l'ester avec $CH_3CO_2H—HCl$), soit par saponification partielle du triacétyl-asiatate de méthyle (action de $CH_3OH—HCl$). Les deux méthodes fournissent un mélange de produits plus ou moins acétylés, dont on sépare le monoacétate par chromatographie.

Exemple. — Chromatographie de 3,4 g de substance (provenant d'une saponification partielle) sur 100 g d'alumine (activité I), éluats de 300 cm³.

Les fractions 8 et 9 constituent le monoacétyl-asiatate de méthyle cherché (I). Recristallisé dans le dioxane aqueux, il se présente sous forme de

---

([5]) A. J. Woivod, *Nature*, 166, 1950, p. 272.

([1]) IIIe Communication, *voir* J. Polonsky, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1784.

([2]) P. Boiteau, A. Buzas, E. Lederer et J. Polonsky, *Nature*, 163, 1949, p. 258; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 46.

([3]) M. Frerejacques, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1510.

([4]) J. Polonsky, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1450.

([5]) J. Polonsky, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 485.

prismes F 122°-127° (⁶), retenant fortement le solvant de cristallisation. Il nécessite pour sa saponification un équivalent de KOH (la fonction $-COOCH_3$ n'est pas saponifiable dans les conditions habituelles) et possède la fonction glycol 1.2 libre (scission par l'acide périodique). $[\alpha_D] = +32°.4$ [$CHCl_3$; $c = 1.08$].

		(mg).	
1.	Benzène	traces	
2.	Benzène-éther (9 : 1)	46	
3.	» » (3 : 1)	258	Triacétyl-asiatate de méthyle (⁴)
4.	» » (1 : 1)	120	
5.	» » (1 : 3)	96	Diacétyl-asiatate de méthyle (⁴)
6.	Éther	90	
7.	»	32	
8.	Éther-méthanol (19 : 1)	496	Monoacétyl-asiatate de méthyle
9.	» » (9 : 1)	225	
10.	» » (4 : 1)	65	
11.	» » (1 : 1)	1352	Asiatate de méthyle
12.	» » (1 : 3)	465	
13.	» » (1 : 9)	91	
		3336	

$C_{33}H_{52}O_6$, calculé %, C 72,75; H 9,62; 2H mobiles 0,38; trouvé %, C 72,40; H 9,51; H mobile 0,40.

$$C_{24}H_{42}\left\{\begin{array}{l} -OCOCH_3 \\ >C-OH \\ \;\;| \\ >C-OH \\ -CH_2-C=C< \\ -COOCH_3 \end{array}\right. \qquad (I)$$

$$C_{24}H_{42}\left\{\begin{array}{l} -OH \\ >C-OCH_3 \\ \;\;| \\ >C-OH \\ -CH_2-C=C< \\ -COOCH_3 \end{array}\right. \qquad (II)$$

Ce monoacétate (I) oxydé à froid, en solution benzène-acétique, par l'acide chromique (correspondant à 2.2 atomes d'O) fournit 80 % de produit neutre que nous avons chromatographié sur Al_2O_3; (activité II). Des mélanges benzène-éther éluent une substance qui, cristallisée dans le dioxane, fond à 100°-105°. Cette substance donne une coloration rouge brunâtre avec le Cl_3Fe alcoolique et présente en solution éthanolique une bande d'absorption dans l'U. V. à 272 mµ ($\log \varepsilon = 3,6$). Nous sommes donc en présence d'un

(⁶) Tous les points de fusion de ce travail ont été pris sous le microscope avec l'appareil de Kofler et sont corrigés. Toutes les analyses de la présente Note ont été effectuées sur des substances distillées dans un tube à boule sous 0,05 mm. Nous avons vérifié que la distillation n'avait pas altéré les substances.

énol; $C_{33}H_{48}O_6$, calculé %, C 73,30; H 8,95; 1 H mobile 0,19; trouvé %, C 73,47; H 9,27; H mobile 0,18. Le spectre d'absorption I.R. de l'asiatate de méthyle présente une forte bande à 2,97 μ, caractéristique de l'hydroxyle; celui du produit d'oxydation ci-dessus n'en présente pas à cette longueur d'onde (7). L'eau oxygénée alcaline le transforme en un produit acide qui est encore à l'étude.

Les données ci-dessus semblent prouver que le produit d'oxydation du monoacétate (I) est constitué par une α-dicétone énolisable et, par conséquent, que la fonction glycol 1,2 est bisecondaire, la présence d'un OH primaire étant exclue (4).

2. *Éther monométhylique de l'asiatate de méthyle* (II). — Lorsqu'on estérifie l'acide asiatique par le diazométhane ou le sulfate de méthyle, il se forme toujours, à côté du produit principal, l'asiatate de méthyle, F 220°, une autre substance bien cristallisée, F 252°-257°, qui a été considérée tout d'abord comme un ester diméthylique correspondant à une impureté de l'acide asiatique (2). Or, ce même produit se forme aussi en faisant agir les mêmes agents méthylants sur l'asiatate de méthyle purifié par chromatographie. Le produit obtenu n'a plus de fonction glycol libre (prouvé par action de IO_4H).

$C_{32}H_{52}O_5$, calculé %, C 74,37; H 10,14; 2 OCH_3 12,28; 2 H mobiles 0,40; trouvé %, C 74,62; H 10,05; OCH_3 12,30; H mobile 0,41.

Il s'agit donc, en réalité, de l'éther monométhylique de l'asiatate de méthyle (II). La méthylation par le diazométhane d'un OH alcoolique peut être obtenue si cet OH subit une action « acidifiante » de la part d'un autre groupement fonctionnel (8). Dans le cas de l'asiatate de méthyle cette action peut être due à la présence du groupement $—COOCH_3$.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Procédé de purification de la tuberculine.*
Note de MM. **Jean Bretey** et **André Lamensans**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La formation d'un précipité d'acide salicylique au sein des milieux de cultures du bacille tuberculeux permet d'isoler la totalité des substances tuberculiniques présentes. Après de nombreux lavages par des solvants organiques différents on obtient une tuberculine purifiée d'une très haute activité dont les réactions sur l'animal tuberculeux sont absolument comparables à celles de la vieille tuberculine.

Il est bien établi actuellement que la partie active de la tuberculine est constituée par les substances protidiques. Aussi, tant pour éviter les

(7) Le spectre I. R. de l'asiatate de méthyle a été mesuré grâce à l'amabilité du Dr B. Lythgoe, Cambridge, et nous devons celui du produit d'oxydation de la substance (I) à Mlle A. Cheutin, Paris.

(8) O. Th. Schmidt et H. Zeiser, *Ber.*, 67, 1934, p. 2120.

réactions non spécifiques au cours de l'usage clinique, que pour obtenir un étalon de référence immuable, a-t-on cherché à obtenir ces substances sous la forme la plus pure possible.

Les travaux de Long et Seibert [1] ont permis d'isoler, sous le nom de tuberculine PPD un produit de haute activité, mais la technique mise en œuvre est compliquée, longue, difficile à mener stérilement sans adjonction d'antiseptiques et les lots présentent des caractères chimiques et une activité biologique qui varient dans des proportions très notables.

Nous avons cherché un procédé simple et rapide permettant d'extraire pratiquement des cultures de bacilles tuberculeux la totalité des substances douées de propriétés tuberculiniques.

Celles-ci sont extraites à partir de cultures âgées de 8 semaines sur milieu de Sauton et stérilisées soit par chauffage à 110°, soit par passage sur filtre bactériologique. La formation dans les filtrats mêmes, amenés à pH 4,4 d'un précipité d'acide salicylique entraîne la totalité des substances actives.

Ce précipité salicylique est isolé par filtration, séché, puis dissous dans l'acétone dans laquelle les substances tuberculiniques sont insolubles. Celles-ci sont recueillies par centrifugation, soumises à de nombreux lavages par l'acétone anhydre et séchées sous vide.

La poudre ainsi obtenue est dissoute dans l'eau distillée à neutralité et la tuberculine est précipitée par l'alcool à 95°. Après de nombreux lavages par l'alcool, puis par l'acétone anhydre, le précipité est séché sous vide. Il constitue une poudre blanche qui est la tuberculine purifiée (tuberculine IP 48).

Plus de 90 échantillons de cette tuberculine ont été préparés à partir des cultures de dix souches différentes bovines et humaines, virulentes ou non. L'analyse chimique a montré que ces échantillons ont des taux d'azote très voisins, se situant entre 8,5 et 9,5 %.

Du point de vue biologique, cette tuberculine donne sur l'animal tuberculeux des réactions absolument comparables à celles de la vieille tuberculine et elle est d'une très haute activité puisque l'unité internationale correspond sensiblement à un poids de 0,000 020 mg. Elle ne possède pas plus que la vieille tuberculine de pouvoir sensibilisant.

De même que la teneur en azote dans les divers échantillons s'est révélée d'une constance remarquable, l'activité biologique correspondante de ceux-ci est extrêmement régulière, malgré la provenance très diverse des souches.

Un très grand nombre de réactions faites chez l'Homme dans un but diagnostique ont confirmé les résultats obtenus sur l'animal de labora-

---

(1) *Am. Rev. of Tuberc.*, 59, 1949, p. 86 et publications antérieures.

toire, tant en ce qui concerne la spécificité que l'activité, l'absence de pouvoir sensibilisant et les caractères classiques des réactions qu'elle provoque. Aucune autre tuberculine purifiée actuellement préparée ne nous a donné à ces divers points de vue de résultats aussi satisfaisants.

La séance est levée à 15 h 50 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 2 avril 1951.)

Note présentée le 28 mars 1951, de M. *Dov Tamari*, Représentations isomorphes par des systèmes de relations. Systèmes associatifs :

Page 1334, *remplacer* l'avant-dernière ligne de la Note par la ligne suivante :
5° $(Z_{\mathfrak{G}}, \widetilde{\mathfrak{A}}_{\mathfrak{G}} \to 1 \notin \mathfrak{G}) \rightleftharpoons (Z, \widetilde{\mathfrak{A}})_{\mathfrak{G}}$ n'admet pas $1 \rightleftharpoons (Z, \widetilde{\mathfrak{A}})_{\tilde{\mathfrak{G}}'}$; 6° $(Z, \tilde{S})_{\tilde{\mathfrak{G}}'}$;

(*Comptes rendus* du 16 avril 1951.)

Note présentée le même jour, de MM. *Charles Mentzer*, *Darius Molho* et *Paul Vercier*, Sur un nouveau mode de condensation d'esters β-cétoniques et de phénols en chromones :

Page 1489, 20e ligne, *au lieu de* dihydroxy-2.4-*n*-butyrophénone, *lire* dihydroxy-2.4-*n*-valérophénone.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1951 (*suite et fin*).

Immunité antidiphtérique et dystrophies irréversibles par carence, par GEORGES MOURIQUAND, P. SEDALLIAN et A. CŒUR, in *Revue d'immunologie*, n° 2, 1936. Paris, Masson; 1 fasc. 24^{cm}.

Le rein dans les avitaminoses et les dystrophies par carence, par GEORGES MOURIQUAND, in *Congrès de l'insuffisance rénale*. Deuxième session, Évian, 1938; 1 fasc. 24^{cm}.

Ostéopathie par avitaminose C *chronique et syndrome, rhumatisme ankylosant* (*nouvelles recherches biocliniques*), par GEORGES MOURIQUAND, in *Livro de homenagen* aos professores Alvaro e Miguel Ozorio de Almeida. Rio de Janeiro, 1939; 1 fasc. 27^{cm}.

Remarques biologiques sur les bases de la thérapeutique de certaines carences phosphorées, par GEORGES MOURIQUAND et A. LEULIER. Paris, G. Douin, 1940, 1 fasc. 22^{cm}.

Revue du rhumatisme. N° 3, 1940 : *Carence alimentaire et rhumatisme chronique* (*en particulier dans l'avitaminose* C), par GEORGES MOURIQUAND. Paris, L'Expansion scientifique française, 1940; 1 fasc. 23^{cm},5.

Mongolisme et indice chronologique vestibulaire (*action de la thyroxine et de l'aneurine*), par GEORGES MOURIQUAND, in *Livre jubilaire du professeur Rohmer*. Paris, G. Douin, 1948; 1 fasc. 24^{cm},5.

La chloromycétine dans le traitement de la fièvre typhoïde de l'enfant, par GEORGES MOURIQUAND, N. BOULEZ et Mme MILOUTINOWITCH, in *L'Union médicale du Canada*, T. LXXIX, 1950; 1 feuillet 26^{cm},5.

Vitamines et Stomatologie, par GEORGES MOURIQUAND; 1 fasc. 24^{cm}.

Fédération française des Sociétés de sciences naturelles. Office central de faunistique. *Faune de France*. 54. *Cumacées*, par LOUIS FAGE. Paris, Lechevalier, 1951; 1 fasc. 25^{cm},5.

Union internationale pour la protection de la nature. *Procès-verbaux et comptes rendus de la deuxième assemblée générale de l'Institution*, tenue à Bruxelles, du 18 au 23 octobre 1950. Bruxelles, 1951; 1 fasc. 24^{cm}.

Collection de monographies sur la théorie des fonctions. *Problèmes concrets d'analyse fonctionnelle*, par PAUL LÉVY. Seconde édition des Leçons d'analyse fonctionnelle, avec un *Complément sur les fonctionnelles analytiques*, par F. PELLEGRINO. Paris, Gauthier-Villars, 1951; 1 vol. 25^{cm}.

Institut international de chimie Solvay. Huitième conseil de chimie. *Le mécanisme de l'oxydation. Rapports et discussions*, publiés par les SECRÉTAIRES DU CONSEIL, sous les auspices du COMITÉ SCIENTIFIQUE DE L'INSTITUT. Bruxelles, R. Stoops, 1950; 1 vol. 24^{cm},5.

Annales de l'Institut Pasteur. T. LXXIX, n° 5, publiées par la Direction de l'Intitut Pasteur. Secrétaire général : P. LÉPINE. *Volume jubilaire de Jules Bordet*. Paris, Masson, 1950; 1 vol. 25cm.

Matricele asociate sistemelor de ecuatii cu derivate partiale, par GR. C. MOISIL. Editura Academiei republicii populare romane, 1950; 1 fasc. 24cm.

Les savants et le monde. *Savants et découvertes*, par LOUIS DE BROGLIE. Paris, Albin Michel, 1951 ; 1 vol. 20cm,5.

Acta chirurgica scandinavica. Supplementum. 157. *Étude sur l'importance clinique des diverticules du duodénum*, par NILS ANDOLF. Stockholm, 1951; 1 fasc. 24cm,5.

On astronomic, photogrammetric and trigonometric refraction, by AXEL LEIJONHUFVUD. Stockholm, 1950; 1 fasc. 24cm.

Acta orthopaedica scandinava. Supplementum n° VII. *Effects of exercise on adult articular cartilage an experimental study on guinea-pigs with relevance to the continuous regeneration of adult cartilage*, by JOSEF SÄÄF. Copenhagen, Ejnar Munksgaard, 1950; 1 fasc. 23cm,5.

Symbolae botanicae upsalienses. XI : 1. *Studies in growth and cellulolytic enzymes of tricholoma with special reference to mycorrhiza formation*, by BIRGITTA NORKRANS. Uppsala, Lundequistska Bokhandeln, 1950; 1 fasc. 25cm,5.

Nova acta regiae societatis scientiarum upsaliensis ser. IV. Vol. XV, n° 1. *Some new aspects of the polymolybdates*, by INGVAR LINDQVIST. Uppsala, Norblads Bokhandel, 1950; 1 fasc. 28cm,5.

Conseil international de documentation du bâtiment. Première assemblée générale. Paris, 1950 ; 1 fasc. 27cm.